

SÉRIE A, N° 3250

N° D'ORDRE : 4122

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland LEFEBVRE

1^{re} THÈSE. — **Une méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistentes.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. L. DE BROGLIE *Président.*

E. BAUER
R. DAUDEL } *Examineurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : LEFEBVRE

Prénom : Roland

Date de la soutenance : 10 juin 1958

Numéro d'ordre : Série A 3250, N° 4122

1

LEFEBVRE Roland. — Une méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistentes. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 60 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Sér. A. 3250. N° 4122.

2

LEFEBVRE Roland. — Une méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistentes. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 60 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Sér. A. 3250. N° 4122.

3

LEFEBVRE Roland. — Une méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistentes. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 60 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Sér. A. 3250. N° 4122.

4

LEFEBVRE Roland. — Une méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistentes. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1959, in-8°, 60 p., 2 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Sér. A. 3250. N° 4122.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland LEFEBVRE

1^{re} THÈSE. — Une méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistentes.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. L. DE BROGLIE *Président.*

E. BAUER

R. DAUDEL

{ *Examineurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique Générale.	FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	GUINIER	T	Physique des solides.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	JOST	T	Physiologie comparée.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
M. CURIE	T	Physique (S. P. C. N.).	MALAVARD	T	Aviation.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique Mathématique	NORMANT	T	Chimie organique (P. C. B.).
J. BURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	BENARD	T	Chimie (P. C. B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
PREVOST	T	Chimie organique.	GÉLOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).
BOULIGAND	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
WYART	T	Minéralogie.	MARECHAL	T	Optique théor. et appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHADEFAUD	T	Botanique.
P. AUGER	T	Physique quan. et relativité.	DESTRIAU	T	Physique (M. P. C.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	LELONG	T	Mathématiques générales.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	DEVILLERS	T	Anat. et Histol. comparées.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	CODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	ROCH E.	T	Géologie.
KASTLER	T	Physique	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	TERMIER	T	Paléont. stratigraphique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.).	JOLIOU	T	Physique nucléaire et radio-activité.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	LENNUIER	T	Physique (P. C. B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	RIZET	T	Génétique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
SOLÉILLET	T	Physique.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides	AIGRAIN	T	Physique (P. C. B.).
DANJON	T	Astronomie.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
LAPORTE	T	Physique générale et radio-activité.	M. LEVY	T	Physique théorique.
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	LENORMANT	T	Physiologie.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
GALLIEN	T	Embryologie.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	BRUN	T	Mécanique expér. des fluides.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LEDERER	T	Chimie biologique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
THELLIER	T	Physique du Globe.	M ^{me} LE LONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
L'HÉRITIER	T	Génétique.	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
GRIVET	T	Radioélectricité.	COTTE	T	Physique (M. P. C.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	DUBOIS J. E.	T	Chimie (S. P. C. N.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
QUELET	T	Chimie organique.	MICHEL	T	Chimie (S. P. C. N.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	OLMER	T	Energétique générale.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	ROUAULT	T	Physique générale.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.	BACHEWITZ	T	Chimie physique.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structurale.	BUSER	T	Biologie animale (P. C. B.).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.	CAMUS	T	Biologie végétale (P. C. B.).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	CASTANG	T	Physique générale.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
M. PRUVOST	T	Géologie.	MOYSE	T	Physiologie végétale.
AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	NOIROU	T	Evolution des êtres organ.
HOCART	T	Minéralogie.	PANNETIER	T	Chimie (P. C. B.).
J. P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.).	POSSOMPES	T	Biol. animale (P. C. B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).	PULLMAN	T	Chimie théorique.
			TEILLAC	T	Physique nucléaire et radio-activité.
			TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
			VILLE	T	Econométrie.
			WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
			DODÉ	T	Chimie.
			FREYMANN	T	Physique (S. P. C. N.).
			GUINCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
			ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
			M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.).
			CHEVALEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
			DESNUELLE	T	Chimie biologique.

UNE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES ORBITALES MOLÉCULAIRES SELF-CONSISTENTES

PAR

Roland LEFEBVRE

INTRODUCTION

Les propriétés des états stationnaires d'un système d'électrons se mouvant sous l'influence d'un potentiel donné et interagissant mutuellement sont déterminées en mécanique ondulatoire non relativiste par les fonctions propres de l'équation de Schrödinger du système. Parmi les méthodes utilisées pour obtenir des solutions approchées de cette équation, la méthode du champ self-consistent est l'une des plus systématiques. Le type de fonction considéré dans cette méthode a son origine dans la forme des solutions que l'on obtient pour l'équation de Schrödinger lorsqu'on néglige les termes d'interaction entre les électrons. Ces solutions sont des produits ou des combinaisons linéaires de produits de fonctions des coordonnées d'un seul électron, dites orbitales ou spinorbitales si l'on inclut aussi la coordonnée de spin de l'électron. En méthode du champ self-consistent, on retient cette forme de fonction. L'application du principe de variation à un seul produit conduit alors aux équations de Hartree et l'application à une combinaison linéaire de tels produits choisie de façon à satisfaire au principe de Pauli, aux équations de Hartree-Fock [1 à 3]. Un grand nombre d'atomes ont été traités par cette méthode depuis sa formulation en 1928 par Hartree (par exemple Hartree [4]).

L'extension aux molécules de la méthode du champ self-consistent sous sa forme originale conduit à des équations pour lesquelles on ne connaît pas de méthode pratique de résolution parce que cela impliquerait la résolution numérique d'équations intégral-différentielles définissant des fonctions de trois variables. Il est toutefois possible d'obtenir des solutions approchées de ces équations en développant les orbitales (ou spinorbitales) dans une base donnée, finie, de fonctions, comme l'a montré Roothaan [5]. Si cette base est indéfiniment étendue afin de former éventuellement une suite complète, les orbitales convergent, en principe, vers les fonctions de la méthode de Hartree ou de Hartree-Fock. En fait, cette méthode présente des avantages sur l'intégration numérique des équations du champ self-consistent, même dans le cas des atomes, et elle tend de plus en plus à se substituer à l'autre dans les applications de la théorie du champ self-consistent (par exemple Roothaan [6]). C'est essentiellement de cette formula-

tion que nous nous occuperons ici et la méthode de calcul des orbitales self-consistantes que nous proposerons est destinée à être appliquée aux molécules, bien que certains des développements soient également applicables aux atomes. Toutefois, dans le cas des atomes se posent des questions de dégénérescence qui seront ici laissées systématiquement de côté.

Le principe de Pauli n'est pas la seule exigence de symétrie à laquelle la fonction d'onde électronique doit obéir. On doit exiger d'une fonction d'onde approchée qu'elle soit fonction propre des opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien si l'on veut obtenir une classification des états qui puisse, par exemple, permettre l'utilisation des règles de sélection de la théorie des transitions spectrales. Même dans le cas d'une molécule sans groupe de symétrie, cela suppose que les fonctions soient fonctions propres des opérateurs S_z (somme des opérateurs projection du spin des électrons sur un axe donné) et S^2 (carré du spin total). Si la première exigence est facile à remplir, il n'en est pas de même pour la deuxième. Il existe toutefois certains types de fonctions propres de S^2 qui sont particulièrement simples à construire. Ce sont celles obtenues à partir de la notion de couche complète, c'est-à-dire de paires de spinorbitales possédant la même fonction des coordonnées d'espace et des fonctions de spin correspondant à des projections opposées du spin. Il est, cependant, souvent nécessaire d'utiliser des couches incomplètes lorsqu'on a un nombre impair d'électrons (radicaux) ou lorsqu'on étudie les états excités les plus bas d'un système à un nombre pair d'électrons, ce qui fait très souvent intervenir deux couches incomplètes.

On peut alors se proposer de déterminer les meilleures orbitales correspondant à ces diverses fonctions dont la valeur descriptive est évidente. Lorsqu'on examine les équations du champ self-consistent correspondant d'une part au cas à couches complètes, d'autre part au cas où en plus des couches complètes il existe des couches incomplètes, des différences considérables apparaissent immédiatement. Dans le premier cas, il y a une seule équation. Celle-ci peut être ramenée à une équation aux valeurs propres et résolue par une méthode itérative, comme l'a montré Roothaan [5]. Au contraire, dans le cas où il y a des couches incomplètes, il y a plusieurs équations à considérer simultanément et, en outre, elles ne peuvent se ramener à des équations aux valeurs propres, des multiplicateurs non diagonaux y apparaissant qui ne peuvent être éliminés. De telles équations ont été résolues par intégration numérique pour certains atomes (par exemple Hartree & Hartree [7]). Aucune méthode systématique d'obtention des orbitales self-consistantes n'a été proposée pour le cas des molécules traitées par l'approximation de Roothaan. C'est le but du présent travail de donner une telle méthode qui est, d'ailleurs, également applicable dans le cas à couches complètes.

Dans le chapitre I, on réexamine les équations du champ self-consistent correspondant aux fonctions mentionnées ci-dessus en vue d'obtenir simultanément des conditions de self-consistence telles que, si ces conditions sont remplies, on ait l'assurance que les fonctions obtenues sont aussi les solutions des équations du champ self-consistent.

Dans le chapitre II, ces conditions servent de base à un traitement par une méthode de perturbation. Un certain nombre d'applications successives de cette méthode permet de satisfaire aux conditions de self-consistence à l'approxima-

tion désirée. Nous utiliserons dans ce traitement une décomposition de l'hamiltonien self-consistent semblable à celle utilisée par Peng [8] dans un travail sur l'interaction entre le mouvement des électrons et celui des noyaux dans un cristal.

Les équations obtenues en développant les conditions de self-consistence sont susceptibles de recevoir une interprétation entièrement différente si le calcul de la fonction self-consistente est replacé dans le cadre très général de la méthode d'interaction de configuration, comme on le montre dans le chapitre III. En fait, les premières applications de la méthode étudiée ici ont eu comme point de départ cette relation entre théorie du champ self-consistent et théorie de l'interaction de configuration (Lefebvre [9], Lefebvre & Moser [10]), mais il nous est apparu depuis que l'étude des conditions de self-consistence est un procédé plus maniable et plus systématique.

Diverses applications sont présentées dans le chapitre IV. En particulier, on étudiera les états électroniques fondamentaux et excités de certains hydrocarbures conjugués radicalaires dont les orbitales moléculaires self-consistentes possèdent des propriétés remarquables. On développera également une méthode de perturbation qui permet de calculer les modifications des propriétés d'une molécule dues à une perturbation, méthode qui généralise celles proposées antérieurement. Cela nous fournira l'occasion d'examiner la relation entre ce travail et une théorie, récemment proposée par McWeeny [11], qui présente certains points communs avec celle développée ici.

L'auteur tient à exprimer ses remerciements à Mr Daudel qui a dirigé ce travail et a bien voulu faire d'utiles suggestions. L'auteur remercie également ses collègues du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée et, plus particulièrement, M^{lle} Brion, M^{rs} Bratož et Moser, pour de nombreuses et intéressantes discussions.

I. Equations du champ self-consistent et conditions de self-consistence pour certains types de fonctions d'onde polyélectroniques à base d'orbitales

1. Introduction. — Notre travail dans ce chapitre va consister à réexaminer la dérivation des équations du champ self-consistent afin d'obtenir, en même temps que ces équations, des conditions de self-consistence, c'est-à-dire des relations qui ne peuvent être satisfaites que par les solutions des équations. Ces relations formeront par la suite la base de notre méthode de calcul de ces solutions.

2. Equation d'onde. Types de fonctions d'onde approchées considérés. Notations et conventions. — Considérons un système de N électrons interagissant mutuellement et se mouvant sous l'influence d'un certain nombre M de noyaux dans des positions données à l'avance. Si les interactions magnétiques sont négligées, l'hamiltonien des électrons s'écrit

$$(1) \quad H = - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{8 \pi^2 m} \Delta_{\mu} + \sum_{\mu=1}^N V(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}},$$

avec pour $V(\mu)$ l'expression

$$(2) \quad V(\mu) = - \sum_{p=1}^M \frac{Z_p e^2}{r_{p\mu}}.$$

Dans les formules (1) et (2) μ désigne l'ensemble des coordonnées du μ^{me} électron. Les fonctions d'onde caractérisant les états stationnaires du système sont déterminées par l'équation de Schrödinger

$$(3) \quad H\Psi(1, 2, \dots, \mu, \dots, \nu, \dots) = E \Psi(1, 2, \dots, \mu, \dots, \nu, \dots).$$

Il convient, en outre, d'ajouter à l'énergie définie par l'équation (3) la quantité

$$\frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^M \frac{Z_p Z_q e^2}{r_{pq}}$$

si l'on veut obtenir l'énergie dite électronique qui permet, par exemple, d'étudier la stabilité d'un système de noyaux et d'électrons.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons non pas aux fonctions solutions de (3), mais à certains types de fonctions approchées construites sur des fonctions mono-électroniques. Les fonctions d'onde approchées considérées ici sont formées à partir de spinorbitales, c'est-à-dire de fonctions des coordonnées d'un seul électron, coordonnée de spin incluse. Ces spinorbitales sont supposées être de la forme

$$(4) \quad \Phi_i(\mu) = \varphi_i(\mu) \alpha(\mu) \quad \text{ou} \quad \varphi_i(\mu) \beta(\mu).$$

$\varphi_i(\mu)$ est une orbitale, α et β sont les deux fonctions de la coordonnée de spin correspondant aux deux projections possibles du spin sur un axe donné. Par convention, la lettre μ désignera dans une spinorbitale l'ensemble des coordonnées d'un électron, coordonnée de spin incluse. Dans une orbitale μ désignera seulement les coordonnées d'espace et dans une fonction de spin, seulement la coordonnée de spin. Dans les intégrations $d\tau$ sera employé pour l'élément de volume si l'intégration se fait sur l'ensemble des coordonnées des électrons ; dv sera utilisé si l'intégration n'est faite que sur les coordonnées d'espace. De même $d\tau_{\mu}$ et dv_{μ} seront les éléments de volume correspondants pour les intégrales portant sur les coordonnées d'un seul électron.

Si la fonction de spin d'une spinorbitale n'est pas explicitée, on utilisera simplement la notation $\Phi_i(\mu)$. Si on veut, par contre, indiquer quelle fonction de spin est contenue dans cette spinorbitale, les notations $\Phi_i(\mu)$ et $\overline{\Phi_i(\mu)}$ seront utilisées respectivement pour des projections positive et négative du spin. Aucune confusion n'est à craindre ici parce que dans une fonction d'onde donnée, les fonctions de spin seront ou bien partout ou bien nulle part explicitées.

Les orbitales pourront être de deux sortes : soit des fonctions n'obéissant qu'aux conditions imposées habituellement aux fonctions d'onde (par exemple Kemble [12], p. 198), soit des combinaisons linéaires d'un nombre fini de fonc-

tions données à l'avance et obéissant à ces mêmes conditions. Ces deux cas seront désignés respectivement par cas (I) et (II). Dans ce dernier cas, la base utilisée pour développer les orbitales sera notée $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k, \dots, \chi_m$ et on supposera que les χ_k forment une suite orthonormée. Si une base d'orbitales atomiques (non nécessairement orthogonales) est utilisée pour développer les φ_i , comme c'est le cas dans la méthode de Roothaan [5], il est toujours possible de les transformer en une suite de χ_k orthonormées, soit par la méthode d'orthogonalisation de Schmidt [13], soit par la méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin [14]. Les orbitales φ_i seront, en général, par hypothèse, membres d'une suite orthonormale, ce qui assure également l'orthonormalité du système de spinorbitales.

Les fonctions d'onde totales considérées sont des combinaisons linéaires d'un nombre restreint (soit 1, soit 2) de déterminants de Slater [15]. Conformément aux notations usuelles, ces déterminants seront symbolisés par leur terme diagonal, soit par exemple

$$(5) \quad \Psi = | \Phi_1(1) \Phi_2(2) \dots \Phi_N(N) | = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_N(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \dots & \Phi_N(N) \end{vmatrix}$$

ou encore, en notation plus abrégée,

$$| \Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_N |.$$

Ces déterminants satisfont au principe de Pauli et sont fonctions propres de l'opérateur S_z , somme des opérateurs projection du spin des électrons. Ils ne sont pas nécessairement fonctions propres de l'opérateur S^2 , carré du spin total.

Nous aurons à considérer, outre la fonction (5) pour laquelle on développe la théorie usuelle du champ self-consistent (Fock [2]), les fonctions suivantes qui sont toutes fonctions propres de S^2 :

a) la fonction à n couches complètes, susceptible de représenter l'état fondamental d'un système de $N = 2n$ électrons,

$$(6) \quad {}^1\Psi_0 = | \Phi_1 \overline{\Phi}_1 \Phi_2 \overline{\Phi}_2 \dots \Phi_n \overline{\Phi}_n |$$

et pour laquelle Roothaan [5] a développé les équations valables dans les cas (I) et (II);

b) la fonction à n couches complètes et à p couches incomplètes, qui représente la fonction à un seul déterminant la plus générale qui soit fonction propre de S^2 ,

$$(7) \quad {}^2p, {}^1\Psi = | \Phi_1 \overline{\Phi}_1 \Phi_2 \overline{\Phi}_2 \dots \Phi_n \overline{\Phi}_n \Phi_{n+1} \Phi_{n+2} \dots \Phi_{n+p} |;$$

cette fonction représente, en fait, la composante de projection de spin maximum d'un état de multiplicité $2p + 1$: les équations du champ self-consistent pour cette fonction ont été développées par Lennard-Jones [16] dans le cas (I) et ultérieurement généralisées au cas (II) par McWeeny [17];

c) la fonction singulet résultant de l'utilisation de deux couches incomplètes, susceptible de représenter les états singulets les plus bas d'un système de $2n + 2$ électrons, soit

$$(8) \quad {}^1\Psi_1^{n+1, n+2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \bar{\Phi}_{n+2}| - |\dots \Phi_{n+1} \Phi_{n+2}| \right\}.$$

Les états triplets excités les plus bas sont, eux, représentables par une fonction du type (7). Les équations correspondant à la fonction (8) seront données dans le paragraphe 1.7.

La méthode générale suivie pour déterminer les meilleures orbitales ou spinorbitales est la suivante : on cherche à exprimer que la variation au premier ordre de l'énergie totale est nulle pour une variation des spinorbitales compatible avec leur orthonormalité et la structure particulière de la fonction considérée, par exemple existence de couches complètes.

3. Equations de Hartree-Fock usuelles. Conditions de self-consistence associées. — Supposons connues les n spinorbitales $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ qui rendent stationnaire (au sens développé ci-dessus) l'énergie totale calculée au moyen de la fonction (5) ⁽¹⁾ :

$$(9) \quad E = \frac{\int \Psi^* H \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau}.$$

La suite des Φ_i ($1 \leq i \leq n$) peut toujours être complétée par des fonctions $\Phi_{n+1}, \Phi_{n+2}, \dots$ afin de former, soit une suite orthonormale complète dans le cas (I), soit une suite orthonormale équivalant à la suite des χ_k dans le cas (II), auquel cas les Φ sont alors en nombre fini égal à m ($m \geq n$). Une variation des Φ_i peut s'écrire

$$(10) \quad \Phi_i \rightarrow \Phi_i + \sum_{k \neq i} C_{ik} \Phi_k \quad (1 \leq i \leq n)$$

et l'orthonormalité au premier ordre entre les nouvelles spinorbitales impose la condition

$$(11) \quad C_{ik} = -C_{ki}.$$

Si on fait la transformation (10) dans

$$(12) \quad \Psi = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n|,$$

Ψ se transforme en

$$(13) \quad \Psi + \sum_{i,k} C_{ik} \Psi_1^{i,k} + \text{termes en } C^2 \quad (1 \leq i \leq n, \quad n+1 \leq k \leq m).$$

La notation $\Psi_1^{i,k}$ désigne le déterminant Ψ dans lequel la spinorbitale Φ_i a été remplacée par la spinorbitale Φ_k , soit

$$(14) \quad \Psi_1^{i,k} = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_{i-1} \Phi_k \Phi_{i+1} \dots \Phi_n|.$$

⁽¹⁾ Nous ne considérons ici, pour simplifier, que des fonctions mono- et polyélectroniques réelles.

Parce que les spinorbitales sont orthonormales, les $\Psi_1^{i,k}$ sont orthogonaux à Ψ . En conséquence, la normalisation de Ψ se conserve au premier ordre en C_{ik} et l'énergie est simplement transformée suivant

$$(15) \quad E \rightarrow E + 2 \sum_{i,k} C_{ik} \int \Psi^* H \Psi_1^{i,k} d\tau + \text{termes en } C^2.$$

Comme les C_{ik} ($1 \leq i \leq n$, $n+1 \leq k \leq m$) sont tous arbitraires, les conditions pour que la variation au premier ordre soit nulle sont

$$(16) \quad \int \Psi^* H \Psi_1^{i,k} d\tau = 0 \quad (1 \leq i \leq n, \quad n+1 \leq k \leq m).$$

Nous retrouvons là un résultat classique dû à Brillouin [18] : les orbitales self-consistantes d'un déterminant de Slater annulent les éléments de matrice de l'hamiltonien total du système entre ce déterminant et ceux résultant d'une seule substitution de spinorbitale dans ce déterminant. Mais ce résultat est également valable dans le cas d'orbitales développées dans une base finie.

Pour développer les éléments de matrice (16), il est commode d'écrire l'hamiltonien total (1) en mettant en évidence les termes monoélectroniques et biélectroniques, soit

$$H = \sum_{\mu} H^N(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}};$$

$H^N(\mu)$ désigne alors l'hamiltonien de l'électron μ en présence des noyaux seuls.

L'application des règles classiques de Slater-Condon ([19], p. 169 et suivantes) à (16) conduit alors à

$$(17) \quad \int \Psi^* H \Psi_1^{i,k} d\tau = \varepsilon_{ik}^N + \sum_{j=1}^N \left(\zeta_{jj}^{ik} - \zeta_{kj}^{ij} \right) = 0,$$

avec

$$(18) \quad \varepsilon_{ik}^N = \int \Phi_i(\mu) H^N(\mu) \Phi_k(\mu) d\tau_{\mu}$$

et, par exemple,

$$(19) \quad \zeta_{jj}^{ik} = \int \Phi_i(\mu) \Phi_k(\mu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \Phi_j(\nu) \Phi_j(\nu) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu}.$$

En introduisant les opérateurs de Coulomb et d'échange habituels J_j et K_j (par exemple Roothaan [5]) qui sont linéaires et hermitiens et dont l'effet sur une spinorbitale est défini par

$$(20) \quad J_j(\mu) \Phi_k(\mu) = \left[\int \Phi_j^2(\nu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} d\tau_{\nu} \right] \Phi_k(\mu),$$

$$(21) \quad K_j(\mu) \Phi_k(\mu) = \left[\int \Phi_j(\nu) \Phi_k(\nu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} d\tau_{\nu} \right] \Phi_j(\mu),$$

on peut écrire (17) sous la forme

$$(22) \quad \int \Phi_i(\mu) \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] \right\} \Phi_k(\mu) d\tau_\mu = 0 \quad (1 \leq i \leq n, n+1 \leq k \leq m),$$

de sorte que les équations (22) expriment l'annulation de certains éléments de matrice de l'opérateur (linéaire et hermitien)

$$(23) \quad \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] \right\}.$$

La matrice de l'opérateur (23) dans le système des spinorbitales n'est donc que partiellement diagonalisée.

Plaçons-nous d'abord dans le cas (I). L'effet d'un opérateur monoélectronique quelconque $H(\mu)$ sur une spinorbitale quelconque $\Phi_i(\mu)$ s'écrit

$$(24) \quad H(\mu) \Phi_i(\mu) = \sum_k \varepsilon_{ki} \Phi_k(\mu) \quad (i \text{ et } k \text{ quelconques}),$$

avec

$$(25) \quad \varepsilon_{ki} = \int \Phi_k(\mu) H(\mu) \Phi_i(\mu) d\tau_\mu.$$

Mais à cause de (22), l'effet de l'opérateur (23) que nous écrirons désormais H^s (s pour self-consistent) s'écrit

$$(26) \quad H^s(\mu) \Phi_i(\mu) = \sum_k \varepsilon_{ki} \Phi_k(\mu) \quad (1 \leq k, i \leq n).$$

Ces conditions pour les orbitales Φ_i ($1 \leq i \leq n$) sont non seulement nécessaires, mais aussi suffisantes. En effet, si à partir de n spinorbitales Φ_i , on peut construire un opérateur H^s ayant la forme (23) et conduisant à (26), les ε_{ki} (ou ε_{ik}) seront tous nuls pour $1 \leq i \leq n, n+1 \leq k, \dots$, de sorte que les spinorbitales utilisées correspondent à un extremum de l'énergie totale du déterminant de Slater construit sur ces spinorbitales.

Les équations (26) sont les équations de Hartree-Fock usuelles et la matrice carrée d'ordre n formée par les ε_{ki} contenus dans ces équations est la matrice des multiplicateurs correspondant à l'ensemble des conditions d'orthonormalité des n spinorbitales occupées

$$(27) \quad \int \Phi_i(\mu) \Phi_k(\mu) d\tau_\mu = \delta_{ik}.$$

L'équation (26) n'a pas la forme habituelle des équations aux valeurs propres. Elle détermine seulement deux sous-espaces fonctionnels orthogonaux, celui des Φ_i ($1 \leq i \leq n$) et le sous-espace complémentaire, tels que toute fonction du premier sous-espace a un élément de matrice nul avec toute fonction du deuxième sous-espace. Toutefois, parce que la matrice ε_{ik} ($1 \leq i, k \leq n$) est hermitienne, il est toujours possible de la ramener à une forme diagonale par une transformation

unitaire. L'équation (26) prend alors la forme d'une équation aux valeurs propres

$$(28) \quad H^s(\mu) \Phi_i(\mu) = \varepsilon_i \Phi_i(\mu).$$

Cependant, toutes les bases que l'on peut construire dans l'un et l'autre des deux sous-espaces représentent des solutions équivalentes du problème du champ self-consistent. C'est pourquoi certains auteurs (Dirac [20], McWeeny [11], Löwdin [21]) développent la théorie du champ self-consistent en termes d'invariants de ces sous-espaces. Comme il sera montré plus tard, il est possible de conserver le langage des orbitales pour déterminer ces deux sous-espaces orthogonaux.

Dans le cas (II) (base finie), il faut utiliser les expressions des spinorbitales dans la base des χ_p , soit

$$(29) \quad \Phi_i = \sum_p a_{ip} \chi_p \quad (1 \leq i, p \leq m).$$

La matrice carrée d'ordre m et d'éléments a_{ip} est, par hypothèse, unitaire. Le calcul d'une orbitale Φ_i revient alors à la détermination d'un vecteur $\vec{a}_i$ de composantes $a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{im}$.

La condition (22) s'écrit

$$(30) \quad \sum_{p,q} a_{ip} a_{kq} \int \chi_p(\mu) \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] \right\} \chi_q(\mu) d\tau_\mu = 0$$

$$(1 \leq p, q \leq m) \quad (1 \leq i \leq n, n+1 \leq k \leq m).$$

Considérons la matrice carrée hermitienne H^s d'ordre m et d'éléments

$$(31) \quad H_{pq}^s = \int \chi_p(\mu) \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] \right\} \chi_q(\mu) d\tau_\mu.$$

Son effet sur un vecteur quelconque $\vec{a}_i$ de l'espace vectoriel contenant les vecteurs correspondant aux spinorbitales cherchées est de donner une combinaison linéaire des m vecteurs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_i, \dots, \vec{a}_m$ formant un repère orthonormal dans cet espace. Soit

$$(32) \quad H^s \vec{a}_i = \sum_k \varepsilon_{ki} \vec{a}_k \quad (1 \leq k \leq m),$$

avec

$$(33) \quad \varepsilon_{ki} = \vec{a}_k^\dagger H^s \vec{a}_i.$$

Dans (33) $\vec{a}_k^\dagger$ est le vecteur transposé de $\vec{a}_k$. En explicitant on a ainsi

$$(34) \quad \varepsilon_{ki} = \sum_{p,q} a_{kp} a_{iq} H_{pq}^s = \sum_{p,q} a_{ip} a_{kq} H_{pq}^s \quad (1 \leq p, q \leq m).$$

A cause de (30), on peut donc écrire pour les vecteurs cherchés

$$(35) \quad H^s \vec{a}_i = \sum_k \varepsilon_{ki} \vec{a}_k \quad (1 \leq k \leq n).$$

Comme dans le cas (1), on voit facilement que ces équations sont non seulement nécessaires mais suffisantes pour que les conditions (30) soient remplies. On peut, de ces équations, tirer les mêmes conclusions que celles déduites de l'équation (26). Elles déterminent deux sous-espaces vectoriels orthogonaux dans un espace à m dimensions, mais aucune base particulière dans chacun des sous-espaces.

Ces équations sont les analogues de celles de Roothaan, valables pour un déterminant de Slater construit sur des spinorbitales indépendantes, au lieu de l'être pour un déterminant à couches complètes (spinorbitales liées deux à deux).

4. Equations de Hartree-Fock et équations de Roothaan d'une fonction à couches complètes. — Il est fréquent de voir dans la littérature (par exemple Seitz [22]) les équations de Hartree-Fock pour une fonction à couches complètes, dérivées de celles obtenues ci-dessus en explicitant les spinorbitales et en intégrant sur les variables de spin. S'il est vrai que l'on obtient bien ainsi les équations de Hartree-Fock de la fonction à couches complètes, c'est là un résultat accidentel. On le voit lorsqu'on essaie d'appliquer un procédé semblable à un déterminant contenant des couches complètes et des couches incomplètes : on arrive alors à des équations inexactes qui conduisent à des résultats en contradiction avec les hypothèses de départ. Cette difficulté a son origine dans le fait que pour obtenir les équations (26), les spinorbitales de la fonction (5) ont été variées indépendamment (à la restriction d'orthonormalité près), alors que dans la fonction à couches complètes (n orbitales doublement occupées pour $2n$ électrons)

$$(36) \quad \Psi_0 = | \Phi_1 \overline{\Phi}_1 \Phi_2 \overline{\Phi}_2 \dots \Phi_n \overline{\Phi}_n |,$$

les spinorbitales ne sont pas complètement indépendantes puisque, pour chaque couche complète, on a

$$\Phi_i(\mu) = \varphi_i(\mu) \alpha(\mu), \quad \overline{\Phi}_i(\mu) = \varphi_i(\mu) \beta(\mu).$$

La meilleure fonction à couches complètes (36) est considérée, par hypothèse, comme celle rendant stationnaire l'énergie totale pour une variation des spinorbitales compatible : 1° avec leur orthonormalité, 2° avec la structure en couches complètes de la fonction. Cela suppose que si l'on a pour la variation de la spinorbitale $\Phi_i(\mu)$

$$(37) \quad \Phi_i(\mu) \rightarrow \Phi_i(\mu) + \sum_k C_{ik} \Phi_k(\mu) \quad (k = 1, 2, \dots, n, n+1, \dots),$$

avec

$$(38) \quad C_{ik} = -C_{ki},$$

l'on a aussi

$$(39) \quad \overline{\Phi}_i(\mu) \rightarrow \overline{\Phi}_i(\mu) + \sum_k C_{ik} \overline{\Phi}_k(\mu)$$

avec les mêmes coefficients C_{ik} . Les spinorbitales variées constituent ainsi encore des couches complètes. L'orthogonalité des spinorbitales d'un même spin est assurée par les relations (38), celles de spins opposés par les fonctions de spin.

Si les spinorbitales variées (37), (39) sont introduites dans la fonction (36) à la place des Φ_i , $\bar{\Phi}_i$, on obtient ainsi

$$(40) \quad \Psi_0 \rightarrow \Psi_0 + \sqrt{2} \sum_{i,k} C_{ik} {}^1\Psi_1^{i,k} + \text{termes en } C^2 \quad (1 \leq i \leq n, n+1 \leq k, \dots).$$

Dans (40) ${}^1\Psi_1^{i,k}$ est la fonction singulet résultant de la monoexcitation $i \rightarrow k$, c'est-à-dire la combinaison de deux déterminants de Slater :

$$(41) \quad {}^1\Psi_1^{i,k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \dots & \Phi_{i-1} & \bar{\Phi}_{i-1} & \Phi_i & \bar{\Phi}_k & \Phi_{i+1} & \bar{\Phi}_{i+1} & \dots & \Phi_n & \bar{\Phi}_n \end{vmatrix} - \right. \\ \left. - \begin{vmatrix} \Phi_1 & \Phi_1 & \dots & \Phi_{i-1} & \Phi_{i-1} & \Phi_i & \Phi_k & \Phi_{i+1} & \Phi_{i+1} & \dots & \Phi_n & \Phi_n \end{vmatrix} \right\}.$$

Cette fonction est identiquement nulle si Φ_k est l'une des orbitales $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{i-1}, \Phi_{i+1}, \dots, \Phi_n$, ce qui explique que la sommation ne se fait que pour les indices $k \geq n+1$. ${}^1\Psi_1^{i,k}$ est orthogonale à Ψ_0 , de sorte que Ψ_0 variée est normalisée au premier ordre. L'énergie après la variation est donnée par

$$(42) \quad E_0 = 2 \sqrt{2} \sum_{i,k} C_{ik} \int \Psi_0 H {}^1\Psi_1^{i,k} d\tau + \text{termes en } C^2 \quad (1 \leq i \leq n, n+1 \leq k, \dots),$$

de sorte que les conditions cherchées sont

$$(43) \quad \int \Psi_0 H {}^1\Psi_1^{i,k} d\tau = 0.$$

Les règles de Slater-Condon appliquées à (43) donnent

$$(44) \quad \int \Psi_0 H {}^1\Psi_1^{i,k} d\tau = \sqrt{2} \left[\varepsilon_{ik}^N + \sum_{j=1}^n (2 \zeta_{jj}^{ik} - \zeta_{kj}^{ij}) \right] = 0.$$

Mais, à la différence des quantités (18) et (19), on a maintenant

$$(45) \quad \varepsilon_{ik}^N = \int \varphi_i(\mu) H^N(\mu) \varphi_k(\mu) dv_\mu$$

et, par exemple,

$$(46) \quad \zeta_{jj}^{ik} = \int \varphi_i(\mu) \varphi_k(\mu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) \varphi_j(\nu) dv_\mu dv_\nu.$$

Dans (45) et (46) ce sont les orbitales qui interviennent et les intégrations se font seulement sur les coordonnées d'espace. Les coordonnées de spin ont été éliminées dans la dérivation de l'égalité (44).

En utilisant les opérateurs de Coulomb et d'échange J_i et K_i analogues à ceux définis par (20) et (21), mais ne contenant pas les coordonnées de spin, on peut écrire (après élimination du facteur $\sqrt{2}$) les conditions (44) sous la forme

$$(47) \quad \int \varphi_i(\mu) \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[2 J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] \right\} \varphi_k(\mu) dv_\mu = 0 \\ (1 \leq i \leq n, n+1 \leq k, \dots).$$

A partir de (47) on peut raisonner comme on l'a fait à partir de (22). Ici l'opérateur du champ self-consistent est donné par

$$(48) \quad H^S(\mu) = \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[2 J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] \right\}.$$

Il ne contient que les coordonnées d'espace d'un électron. Si les orbitales sont développées dans une base complète, on aboutit aux équations de Hartree-Fock d'un déterminant de Slater à couches complètes

$$(49) \quad H^S(\mu) \varphi_i(\mu) = \sum_k \varepsilon_{ki} \varphi_k(\mu) \quad (1 \leq k \leq n).$$

Si les orbitales sont développées dans une base finie $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$ ($m \geq n$), on définit une matrice H^S d'éléments

$$(50) \quad H_{pq}^S = \int \chi_p(\mu) H^S(\mu) \chi_q(\mu) d\nu_\mu$$

et les conditions (47) conduisent aux équations de Roothaan

$$(51) \quad H^S \vec{a}_i = \sum_k \varepsilon_{ki} \vec{a}_k \quad (1 \leq k \leq n).$$

Dans les deux cas, les conditions de self-consistence peuvent s'écrire $\varepsilon_{ik} = 0$ ($1 \leq i \leq n, n+1 \leq k, \dots$). Les équations (49) et (51) ont beaucoup de propriétés en commun avec (26) et (35). En particulier, il est toujours possible de trouver une suite particulière d'orbitales self-consistentes qui diagonalise la matrice carrée d'ordre n , ε_{ki} ($1 \leq i, k \leq n$), ce qui permet de donner aux équations (49) et (51) la forme des équations aux valeurs propres usuelles.

5. Fonctions contenant des couches incomplètes de même spin. Considérations préliminaires. — Pour illustrer les difficultés qui se présentent lorsque les fonctions contiennent des couches incomplètes, nous examinerons d'abord le cas d'une fonction à une seule couche incomplète, c'est-à-dire

$$(52) \quad {}^2\Psi_0 = | \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_0 |.$$

La notation φ_0 est utilisée pour l'orbitale simplement occupée pour rappeler que souvent cette orbitale est dite orbitale « zéro » dans les théories empiriques (Longuet-Higgins [23]). La fonction (52) peut être obtenue à partir d'un déterminant construit sur $2n+1$ spinorbitales $\Phi'_1, \Phi'_2, \Phi'_3, \dots, \Phi'_{2n-1}$ dans lequel on fait

$$(53) \quad \Phi'_1 = \Phi_1, \quad \Phi'_2 = \Phi_1, \dots, \Phi'_{2n-1} = \Phi_n, \quad \Phi'_{2n} = \Phi_n, \quad \Phi'_{2n+1} = \Phi_0.$$

Supposons qu'il soit correct d'utiliser, pour calculer les orbitales self-consistentes d'une fonction constituée par un seul déterminant, les équations obtenues pour le déterminant construit sur des spinorbitales indéterminées, après intégration sur les variables de spin. Pour simplifier, considérons les équations (28) qui s'écrivent, pour les spinorbitales Φ'_i ,

$$(54) \quad H^S(\mu) \Phi_i(\mu) = \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^{2n-1} \left[J'_j(\mu) - K'_j(\mu) \right] \right\} \Phi'_i(\mu) = \varepsilon_i \Phi_i(\mu).$$

La façon de procéder pour éliminer les variables de spin est bien connue (cf., par exemple, Seitz [22]). Pratiquement, cela revient à supprimer dans la sommation sur j intervenant dans H^s tous les opérateurs K'_j dépendant de spinorbitales ayant un spin opposé à celui de la spinorbitale Φ'_i considérée. Appliqué à (54), ce procédé donne, en partant des spinorbitales Φ'_i de spin α ,

$$(55) \quad \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[2 J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] + J_0(\mu) - K_0(\mu) \right\} \varphi_i(\mu) = \varepsilon_i \varphi_i(\mu)$$

et, en partant des spinorbitales Φ'_i de spin β ,

$$(56) \quad \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[2 J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] + J_0(\mu) \right\} \varphi_i(\mu) = \varepsilon_i \varphi_i(\mu).$$

Les solutions des équations (55) et (56) qui contiennent des opérateurs différents ne peuvent être les mêmes que par accident. En conséquence, les fonctions obtenues en résolvant (55) et (56) ne peuvent permettre de construire la fonction (52) contenant des couches complètes. Il est facile de voir que la même difficulté se présente s'il y a plus d'une couche incomplète.

Si, par contre, on calcule effectivement les deux systèmes différents d'orbitales solutions de (55) et (56) (disons $\varphi_1^1, \varphi_2^1, \dots, \varphi_1^1, \varphi_0^1, \dots$ et $\varphi_1^2, \dots, \varphi_n^2, \dots$) et si on forme le déterminant

$$(57) \quad \begin{vmatrix} \varphi_1^1 & \varphi_1^2 & \varphi_2^1 & \varphi_2^2 & \dots & \varphi_n^1 & \varphi_n^2 & \varphi_0^1 & \dots \end{vmatrix}$$

comme l'ont proposé Berthier [24] et Pople & Nesbet [25], on a bien un système de spinorbitales orthonormées [la forme d'équation aux valeurs propres de (55) et (56) assure l'orthonormalisation des spinorbitales d'un même spin, les fonctions de spin assurent l'orthogonalité des spinorbitales de spins opposés], mais la fonction d'onde totale n'est plus fonction propre de S^2 , ce qui est un grave inconvénient, particulièrement si l'on désire décrire des transitions spectrales où la classification des états d'après leur multiplicité joue un rôle essentiel.

Si on veut représenter un système d'électrons en s'inspirant de la fonction (57), il faut, comme l'a fait Löwdin [26], former des fonctions propres de S^2 par application d'opérateurs de projection. Ces fonctions propres contiennent un très grand nombre de déterminants et il est possible de formuler une méthode du champ self-consistent appropriée à ce problème. Cette théorie n'est pas applicable à la fonction (52) parce qu'elle dépend du fait que toutes les spinorbitales d'un même spin jouent un rôle complètement équivalent dans la fonction d'onde totale, ce qui n'est pas le cas dans (52).

Afin de garder les avantages de simplicité que présentent la fonction (52) et les équations (55), (56), Nesbet [27] a proposé d'imposer certaines restrictions aux orbitales. On détermine, par exemple, les solutions de l'équation (55) et on construit la fonction (52) en formant n couches complètes avec les n premières orbitales, une couche incomplète avec la $(n+1)^{\text{me}}$. Cette méthode peut être étendue à toutes les fonctions construites sur un seul déterminant. Les spinorbitales forment des suites de fonctions liées entre elles, à la fois à cause du spin (cas de

deux spinorbitales formant une couche complète) et de la symétrie (cas d'une suite de spinorbitales formant une base pour une représentation irréductible dégénérée du groupe de symétrie du système étudié). Dans la méthode de Nesbet, on résout les équations aux valeurs propres qui déterminent l'une seulement des spinorbitales de chaque suite et les autres spinorbitales sont déterminées par les relations d'équivalence existant à l'intérieur de ces suites. Ce procédé permet bien d'obtenir une fonction d'onde totale qui est fonction propre des opérateurs commutant avec l'hamiltonien total, mais ce n'est pas la fonction de ce type donnant le minimum de l'énergie.

6. Fonctions contenant des couches incomplètes de même spin. Equations et conditions de self-consistence. — Les équations qui déterminent les meilleures spinorbitales de la fonction (52) et, plus généralement, de la fonction (7) contenant p couches incomplètes, toutes associées au même spin, sont connues depuis longtemps (par exemple Lennard-Jones [16]), mais les méthodes approchées examinées au paragraphe 1.5 ont été proposées parce que ces équations sont très différentes des équations aux valeurs propres habituelles et ne peuvent s'y ramener par une transformation effectuée sur les spinorbitales et laissant invariante la fonction d'onde totale. Nous formerons ces équations par la méthode du paragraphe 1.3, ce qui permet d'obtenir également les équations valables pour le cas d'une base finie.

1. Fonction à une couche incomplète. — Commençons par la fonction (52). Une variation des *spinorbitales* compatible à la fois avec leur orthonormalité et l'existence de couches complètes est obtenue par une variation des *orbitales* de la forme

$$(58) \quad \varphi_i \rightarrow \varphi_i + \sum_{k \neq i} C_{ik} \varphi_k + C_{i0} \varphi_0 \quad (k = 1, 2, \dots, n, n+1, \dots),$$

avec

$$(59) \quad C_{ik} = -C_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n, 0)$$

et aussi

$$(60) \quad \varphi_0 \rightarrow \varphi_0 + \sum_{k \neq 0} C_{0k} \varphi_k \quad (k = 1, 2, \dots, n, n+1, \dots),$$

avec

$$(61) \quad C_{0k} = -C_{k0} \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Introduites dans (52), les spinorbitales variées construites avec les orbitales variées donnent

$$(62) \quad \begin{aligned} {}^2\Psi_0 \rightarrow {}^2\Psi_0 + \sqrt{2} \sum_{i,k} C_{ik} {}^1\Psi_1^{i,k} + \sum_i C_{i0} {}^2\Psi_1^{i,0} + \\ + \sum_k C_{0k} {}^2\Psi_1^{0,k} + \text{termes en } C^2 \quad (1 \leq i \leq n, n+1 \leq k, \dots), \end{aligned}$$

avec

$$(63) \quad {}^2\Psi_1^{i,k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Phi_1 \Phi_1 \dots \Phi_i \Phi_k \dots \Phi_n \Phi_n \Phi_0 \dots \Phi_i \Phi_k \dots \right) \quad (1 \leq i \leq n, n-1 \leq k, \dots),$$

$$(64) \quad {}^2\Psi_1^{i,0} = \left| \Phi_1 \Phi_1 \dots \Phi_i \bar{\Phi}_0 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_0 \right| \quad (1 \leq i \leq n),$$

$$(65) \quad {}^2\Psi_1^{0,k} = \left(\Phi_1 \Phi_1 \dots \Phi_i \Phi_i \dots \Phi_n \Phi_n \Phi_k \right) \quad (n-1 \leq k, \dots)$$

Ces fonctions sont toutes orthogonales à ${}^2\Psi_0$. L'indice supérieur 2 indique qu'elles sont toutes partie d'états doublets. Elles correspondent à la projection du spin total $(1/2)(\hbar/2\pi)$ comme ${}^2\Psi_0$.

La variation du premier ordre de l'énergie est alors

$$(66) \quad 2\sqrt{2} \sum_{i,k} C_{ik} \int {}^2\Psi_0 H {}^2\Psi_1^{i,k} d\tau + 2 \sum_j C_{j0} \int {}^2\Psi_0 H {}^2\Psi_2^{j,0} d\tau + 2 \sum_k C_{0k} \int {}^2\Psi_0 H {}^2\Psi_1^{0,k} d\tau.$$

Les conditions d'extremum sont donc, compte tenu des règles de calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien total entre déterminants,

$$(67) \quad \int {}^2\Psi_0 H {}^2\Psi_1^{i,k} d\tau = \sqrt{2} \left\{ \varepsilon_{ik}^N + \sum_{j=1}^n \left(2 \zeta_{jj}^{ik} - \zeta_{kj}^{ij} \right) + \frac{1}{2} \left(2 \zeta_{jj}^{00} - \zeta_{0j}^{0j} \right) \right\} = 0,$$

$$(68) \quad \int {}^2\Psi_0 H {}^2\Psi_1^{i,0} d\tau = \varepsilon_{i0}^N + \sum_{j=1}^n \left(2 \zeta_{jj}^{i0} - \zeta_{0j}^{ij} \right) + \zeta_{00}^{i0} = 0,$$

$$(69) \quad \int {}^2\Psi_0 H {}^2\Psi_1^{0,k} d\tau = \varepsilon_{0k}^N + \sum_{j=1}^n \left(2 \zeta_{jj}^{0k} - \zeta_{kj}^{0j} \right) = 0.$$

Ce sont là les conditions de self-consistence de ce problème. Les conditions (67), (68) et (69) expriment l'annulation de certains éléments de matrice des trois opérateurs

$$(70) \quad H^S = \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n \left(2 J_j - K_j \right) + \frac{1}{2} \left(2 J_0 - K_0 \right) \right\}.$$

$$(71) \quad H^{is} = \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n \left(2 J_j - K_j \right) + J_0 \right\},$$

$$(72) \quad H^{''s} = \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n \left(2 J_j - K_j \right) \right\}.$$

Plaçons-nous dans le cas (I) et appliquons l'opérateur H à une orbitale φ_i ($1 \leq i \leq n$). On a, d'une manière générale,

$$(73) \quad H^S \varphi_i = \sum_k \varepsilon_{ki} \varphi_k + \varepsilon_{0i} \varphi_0 \quad (k = 1, 2, \dots, n, n+1, \dots).$$

Pour les orbitales self-consistantes, on a, à cause de (67),

$$(74) \quad \varepsilon_{ki} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n \text{ et } \neq i).$$

En outre, si l'on calcule ε_{0i} à partir de (73), on trouve

$$(75) \quad \varepsilon_{0i} = \int \varphi_0 H^S \varphi_i dv = \int \varphi_0 H'^S \varphi_i dv - \frac{1}{2} \zeta_{00}^{i0} = -\frac{1}{2} \zeta_{00}^{i0},$$

de sorte que l'équation (73) pour les orbitales self-consistantes φ_i prend la forme

$$(76) \quad H^S \varphi_i = \sum_k \varepsilon_{ki} \varphi_k - \frac{1}{2} \zeta_{00}^{i0} \varphi_0 \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Appliquons l'opérateur H'^S à φ_0 . On a, d'une manière générale,

$$(77) \quad H'^S \varphi_0 = \varepsilon_0'' \varphi_0 + \sum_k \varepsilon_{k0}'' \varphi_k \quad (k = 1, 2, \dots, n, n+1, \dots).$$

Si l'on écrit cette équation avec les orbitales self-consistantes on a, à cause de (68),

$$(78) \quad \varepsilon_{i0}'' = \int \varphi_i H'^S \varphi_0 dv = \int \varphi_i (H'^S - J_0) \varphi_0 dv = -\zeta_{00}^{i0} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

et, à cause de (69),

$$(79) \quad \varepsilon_{k0}'' = \int \varphi_k H'^S \varphi_0 dv = 0 \quad (n+1 \leq k, \dots),$$

de sorte que (77) s'écrit

$$(80) \quad H'^S \varphi_0 = \varepsilon_0'' \varphi_0 - \sum_i \zeta_{00}^{i0} \varphi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

A partir de l'opérateur H'^S on obtient, par la même méthode,

$$(81) \quad H'^S \varphi_0 = \varepsilon_0' \varphi_0 + \sum_k \zeta_{00}^{k0} \varphi_k \quad (k = n+1, n+2, \dots)$$

mais, en fait, à cause de l'égalité

$$(82) \quad \varepsilon_0' = \varepsilon_0'' + \zeta_{00}^{00}$$

et de l'identité

$$(83) \quad J_0 \varphi_0 = \zeta_{00}^{00} \varphi_0 + \sum_i \zeta_{00}^{i0} \varphi_i + \sum_k \zeta_{00}^{k0} \varphi_k$$

$$(i = 1, 2, \dots, n; \quad k = n+1, n+2, \dots),$$

l'équation (81) est équivalente à (80), de sorte que l'une seulement de ces équations est nécessaire pour la détermination de φ_0 . Nous choisirons (80) parce que le paramètre ε_0 de cette équation a une signification simple : il représente une valeur approchée du potentiel d'ionisation correspondant à l'ionisation du « dernier » électron du système.

Les équations (76) et (80) peuvent aussi être écrites

$$(84) \quad H^s \varphi_i = \sum_k \varepsilon_{ki} \varphi_k + \varepsilon_{0i} \varphi_0 \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

$$(85) \quad H''^s \varphi_0 = \varepsilon_0'' \varphi_0 + 2 \sum_i \varepsilon_{0i} \varphi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

C'est là la forme habituelle que l'on donne à ces équations du champ self-consistent et qui fait apparaître les multiplicateurs ε_{ki} ($k \neq i$) et ε_{0i} correspondant aux conditions d'orthogonalité des orbitales. On voit facilement que la matrice carrée d'ordre n , ε_{ki} ($1 \leq i, k \leq n$), peut être ramenée à une forme diagonale par une transformation unitaire effectuée sur les n orbitales $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. L'opérateur H^s est invariant pour une telle transformation, de sorte que, pour ces orbitales particulières, (84) s'écrit

$$(86) \quad H^s \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i + \varepsilon_{0i} \varphi_0.$$

La forme de (85) n'est pas affectée par cette transformation.

On peut noter ici que la méthode approchée proposée par Longuet-Higgins & Pople [28] pour traiter les radicaux consiste à résoudre l'équation

$$(87) \quad H^s \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i.$$

L'orbitale φ_0 est alors prise comme étant la $(n+1)^{\text{me}}$ solution de cette équation. Ce procédé s'apparente à celui de Nesbet [27] puisqu'il revient à imposer une restriction assurant l'orthonormalité du système d'orbitales. Toutefois l'équation (87) ne ressemble ni à l'équation (55), ni à l'équation (56), de sorte que la fonction d'onde obtenue n'est pas la même que celle donnée par la méthode de Nesbet.

Les conditions de self-consistence (67), (68) et (69) peuvent aussi être écrites en fonction des éléments de matrice du seul opérateur H^s , c'est-à-dire les ε_{ik} , ε_{i0} et ε_{0k} . On a ainsi

$$(88) \quad \begin{aligned} \varepsilon_{ik} &= 0 & (i = 1, 2, \dots, n; k = n+1, \dots), \\ \varepsilon_{i0} + \frac{1}{2} \varepsilon_{00}^{i0} &= 0 & (i = 1, 2, \dots, n), \\ \varepsilon_{k0} - \frac{1}{2} \varepsilon_{00}^{k0} &= 0 & (k = n+1, n+2, \dots). \end{aligned}$$

Ces relations vont jouer dans la suite un rôle essentiel.

Dans le cas (II) (base finie), les relations (88) sont toujours valables. Pour obtenir les équations matricielles correspondant à (84) et (85), il faut construire les deux matrices H^s et H''^s d'éléments

$$(89) \quad H_{pq}^s$$

$$\int \chi_p(\mu) \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[2 J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] + \frac{1}{2} \left[2 J_0(\mu) - K_0(\mu) \right] \right\} \chi_q(\mu) d\nu_\mu.$$

$$(90) \quad H_{pq}^{''s} = \int \chi_p(\mu) \left\{ H^N(\mu) + \sum_{j=1}^n \left[2 J_j(\mu) - K_j(\mu) \right] \right\} \chi_q(\mu) d\nu_\mu$$

et, si $\vec{a}_i$ et $\vec{a}_0$ désignent les vecteurs à déterminer, on a les équations matricielles

$$(91) \quad H^s \vec{a}_i = \sum_k \varepsilon_{ki} \vec{a}_k + \varepsilon_{0i} \vec{a}_0 \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

$$(92) \quad H^{''s} \vec{a}_0 = \varepsilon_0'' \vec{a}_0 + 2 \sum_i \varepsilon_{0i} \vec{a}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

2. Fonctions à p couches incomplètes de même spin. — La méthode utilisée pour la fonction à une couche incomplète s'applique de la même façon à une fonction à couches incomplètes toutes de même spin, c'est-à-dire la fonction (7) :

$$(93) \quad {}^{2p+1}\Psi_0 = | \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \Phi_{n+2} \dots \Phi_{n+p} |.$$

Une variation des orbitales s'écrit, pour les φ_i associées aux couches complètes,

$$(94) \quad \varphi_i \rightarrow \varphi_i + \sum_k C_{ik} \varphi_k + \sum_q C_{iq} \varphi_q$$

$$(1 \leq i \leq n; k = 1, 2, \dots, n, n+p-1, n+p-2, \dots; n+1 \leq q \leq n+p).$$

avec

$$(95) \quad C_{ik} = -C_{ki} \quad (1 \leq i, k \leq n)$$

et, pour les φ_q associées aux couches incomplètes,

$$(96) \quad \varphi_q \rightarrow \varphi_q + \sum_l C_{ql} \varphi_l + \sum_r C_{qr} \varphi_r$$

$$(l = 1, 2, \dots, n, n+p+1, n+p+2, \dots; n+1 \leq r \leq n+p).$$

avec

$$(97) \quad C_{ql} = -C_{lq} \quad (1 \leq l \leq n; n+1 \leq q \leq n+p)$$

et

$$(98) \quad C_{qr} = -C_{rq} \quad (n+1 \leq q; r \leq n+p).$$

Après introduction dans (93), la fonction devient

$$(99) \quad {}^{2p+1}\Psi_0 = \sqrt{2} \sum_{i,k} C_{ik} {}^{2p+1}\Psi_i^{1,k} + \sum_{i,q} C_{iq} {}^{2p+1}\Psi_i^{1,q} + \sum_{q,l} C_{q,l} {}^{2p+1}\Psi_l^{q,1} + \text{termes en } C$$

$$(i = 1, 2, \dots, n; k, l = n+p+1, n+p+2, \dots; q = n+1, \dots, n+p),$$

avec les définitions

$$(100) \quad {}^{2p+1}\Psi_1^{i,k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_i \bar{\Phi}_k \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \dots \Phi_{n+p} \dots \Phi_i \Phi_k \dots \right\},$$

$$(101) \quad {}^{2p+1}\Psi_1^{i,q} = \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_i \bar{\Phi}_q \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \dots \Phi_q \dots \Phi_{n+p} \right|,$$

$$(102) \quad {}^{2p+1}\Psi_1^{q,1} = \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \dots \Phi_1 \dots \Phi_{n+p} \right|.$$

On obtient ainsi comme conditions de self-consistence

$$(103) \quad \int {}^{2p+1}\Psi_0 H {}^{2p+1}\Psi_1^{i,k} d\tau = \varepsilon_{ik}^N - \sum_{j=1}^n (2 \zeta_{ij}^{ik} - \zeta_{ki}^{ij}) - \frac{1}{2} \sum_{q=n+1}^{n+p} (2 \zeta_{iq}^{ik} - \zeta_{kq}^{iq}) = 0,$$

$$(104) \quad \int {}^{2p+1}\Psi_0 H {}^{2p+1}\Psi_1^{i,q} d\tau = \varepsilon_{iq}^N + \sum_{j=1}^n (2 \zeta_{ji}^{iq} - \zeta_{qj}^{ij}) + \sum_{r=n+1}^{n+p} \zeta_{rr}^{iq} = 0,$$

$$(105) \quad \int {}^{2p+1}\Psi_0 H {}^{2p+1}\Psi_1^{q,1} d\tau = \varepsilon_{q1}^N + \sum_{j=1}^n (2 \zeta_{jj}^{q1} - \zeta_{1j}^{qj}) + \sum_{r=n+1}^{n+p} (\zeta_{rr}^{q1} - \zeta_{1r}^{qr}) = 0.$$

Si l'on envisage les deux opérateurs

$$(106) \quad H^S = \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) + \frac{1}{2} \sum_{q=n+1}^{n+p} (2J_q - K_q) \right\},$$

$$(107) \quad H''^S = \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) + \sum_{q=n+1}^{n+p} (J_q - K_q) \right\},$$

on obtient (dans le cas d'une base infinie), en tenant compte de (103), (104) et (105), pour leur action sur φ_i ($1 \leq i \leq n$) et φ_r ($n+1 \leq r \leq n+p$),

$$(108) \quad H^S \varphi_i = \sum_{k=1}^n \varepsilon_{ki} \varphi_k + \sum_{r=n+1}^{n+p} \varepsilon_{ri} \varphi_r,$$

$$(109) \quad H''^S \varphi_r = \sum_{s=n+1}^{n+p} \varepsilon_{sr}'' \varphi_s + 2 \sum_{k=1}^n \varepsilon_{kr} \varphi_k.$$

Les opérateurs H^S et H''^S sont invariants respectivement pour une transformation unitaire effectuée sur les φ_i ($1 \leq i \leq n$) et les φ_r ($n+1 \leq r \leq n+p$) de sorte qu'il existe une suite particulière d'orbitales satisfaisant aux équations

$$(110) \quad H^S \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i + \sum_{r=n+1}^{n+p} \varepsilon_{ri} \varphi_r,$$

$$(111) \quad H''^S \varphi_r = \varepsilon_r'' \varphi_r + 2 \sum_{k=1}^n \varepsilon_{kr} \varphi_k.$$

Comme dans le cas à une seule couche incomplète, on ne peut éliminer les multiplicateurs non diagonaux correspondant aux orbitales de classes différentes.

L'ensemble des conditions de self-consistence (103), (104) et (105) peut s'écrire en utilisant seulement les éléments de matrice de l'opérateur H^S . On a ainsi

$$(112) \quad \begin{aligned} \varepsilon_{ik} &= 0 & (1 \leq i \leq n, n+p+1 \leq k, \dots), \\ \varepsilon_{iq} + \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n+p} \zeta_{qr}^{ir} &= 0 & (n+1 \leq q \leq n+p), \\ \varepsilon_{q1} - \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n+p} \zeta_{lr}^{qr} &= 0 & (n+p+1 \leq l \leq \dots). \end{aligned}$$

Ce sont les relations (112) qui seront étudiées par la suite puisqu'elles sont complètement équivalentes aux équations du champ self-consistent. Elles sont valables dans le cas d'une base infinie ou finie.

Dans le cas d'une base finie, après définition des deux matrices H^S et H''^S d'éléments

$$(113) \quad H_{pq}^S = \int \chi_p(\mu) H^S(\mu) \chi_q(\mu) d\nu_\mu,$$

$$(114) \quad H_{pq}''^S = \int \chi_q(\mu) H''^S(\mu) \chi_p(\mu) d\nu_\mu,$$

on a, comme équations matricielles déterminant les vecteurs $\vec{a}_i, \vec{a}_r$ self-consistents,

$$(115) \quad H^S \vec{a}_i = \sum_{k=1}^n \varepsilon_{ki} \vec{a}_k + \sum_{r=n+1}^{n+p} \varepsilon_{ri} \vec{a}_r,$$

$$(116) \quad H''^S \vec{a}_r = \sum_{s=n+1}^{n+p} \varepsilon_{sr}'' \vec{a}_s + 2 \sum_{k=1}^n \varepsilon_{kr} \vec{a}_k.$$

7. Fonctions à deux déterminants. — Dès qu'il y a plus de deux couches incomplètes et des spins différents, il est possible, en général, de construire plusieurs fonctions propres indépendantes de l'opérateur S^2 pour chaque valeur propre de celui-ci. En conséquence, le problème du champ self-consistent se présente pour ces fonctions d'une façon tout à fait différente de celle rencontrée habituellement. Il ne s'agit plus seulement de déterminer les meilleures orbitales correspondant à une certaine fonction, mais aussi de déterminer la meilleure combinaison linéaire des fonctions correspondant à une même valeur propre de S^2 . Nous nous restreindrons en conséquence au seul cas où cette difficulté ne se présente pas, c'est-à-dire la fonction singulet construite sur deux couches incomplètes, soit, d'après (8),

$$(117) \quad {}^1\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \bar{\Phi}_{n+2} \right| - \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \bar{\Phi}_{n+1} \Phi_{n+2} \right| \right\}$$

Cette fonction peut aussi s'écrire sous la forme symbolique

$$(118) \quad {}^1\Psi = \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \widehat{\Phi_{n+1} \Phi_{n+2}} \right|$$

qui indique qu'il y a une « liaison » entre les deux orbitales Φ_{n+1} et Φ_{n+2} . Par la même méthode que ci-dessus, c'est-à-dire en annulant le coefficient de chaque C_{ik} indépendant dans la variation au premier ordre de l'énergie totale, on arrive pour cette fonction aux conditions

$$(119) \quad \begin{aligned} \int {}^1\Psi H {}^1\Psi_A d\tau &= 0, & \int {}^1\Psi H {}^1\Psi_B d\tau &= 0, \\ \int {}^1\Psi H {}^1\Psi_C d\tau &= 0, & \int {}^1\Psi H ({}^1\Psi_D + {}^1\Psi_E) d\tau &= 0, \\ \int {}^1\Psi H {}^1\Psi_F d\tau &= 0, & \int {}^1\Psi H {}^1\Psi_G d\tau &= 0, \end{aligned}$$

avec, pour les fonctions ${}^1\Psi_A, \dots, {}^1\Psi_G$, les définitions

$$(120) \quad \begin{aligned} {}^1\Psi_A &= \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \widehat{\Phi_1 \Phi_k} \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \widehat{\Phi_{n+1} \Phi_{n+2}} \right|, \\ {}^1\Psi_B &= \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \widehat{\Phi_1 \Phi_{n+1}} \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+2} \bar{\Phi}_{n+2} \right|, \\ {}^1\Psi_C &= \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \widehat{\Phi_1 \Phi_{n+2}} \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \bar{\Phi}_{n+1} \right|, \\ {}^1\Psi_D &= \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \bar{\Phi}_{n+1} \right|, \\ {}^1\Psi_E &= \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+2} \bar{\Phi}_{n+2} \right|, \\ {}^1\Psi_F &= \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+1} \bar{\Phi}_1 \right|, \\ {}^1\Psi_G &= \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_n \bar{\Phi}_n \Phi_{n+2} \bar{\Phi}_1 \right|. \end{aligned}$$

La condition (115) fait intervenir la somme de Ψ_D et Ψ_E parce que, dans le développement de la fonction variée, on trouve $C_{(n-1)(n-2)}$ en facteur de ces deux fonctions. Pour exprimer les conditions (119), nous introduisons l'opérateur

$$(121) \quad H^S = H^N + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) + \frac{1}{2} (2J_{n+1} - K_{n+1}) + \frac{1}{2} (2J_{n+2} - K_{n+2}).$$

On trouve alors, en utilisant les règles usuelles, que les conditions de self-consistence peuvent se mettre sous la forme

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{ik} &= 0 & (1 \leq i \leq n, n+3 \leq k, \dots), \\
 \varepsilon_{i, n+1} + \frac{1}{2} \zeta_{n-1, n+1}^{i, n-1} - \frac{3}{2} \zeta_{n-1, n+2}^{i, n+2} &= 0 & (1 \leq i \leq n), \\
 \varepsilon_{i, n+2} + \frac{1}{2} \zeta_{n+2, n+2}^{i, n+2} - \frac{3}{2} \zeta_{n+2, n+1}^{i, n+1} &= 0 & (1 \leq i \leq n), \\
 \zeta_{n+2, n+2}^{n+1, n+2} &= \zeta_{n+1, n+2}^{n+1, n+1}, \\
 \varepsilon_{n+1, l} - \frac{1}{2} \zeta_{n+1, l}^{n+1, n+1} + \frac{3}{2} \zeta_{n+2, l}^{n+1, n+2} &= 0 & (n+3 \leq l, \dots), \\
 \varepsilon_{n+2, l} - \frac{1}{2} \zeta_{n+2, l}^{n+2, n+2} + \frac{3}{2} \zeta_{n+1, l}^{n+1, n+2} &= 0 & (n+3 \leq l, \dots).
 \end{aligned}
 \tag{122}$$

Ces conditions sont valables dans le cas d'une base finie ou infinie et nous serviront de point de départ pour le calcul effectif des orbitales self-consistentes. Par les mêmes raisonnements que ceux utilisés pour les cas précédents, on arrive dans le cas (I) aux équations

$$\begin{aligned}
 & \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) + \frac{1}{2} (2J_{n+1} - K_{n+1}) + \frac{1}{2} (2J_{n+2} - K_{n+2}) \right\} \varphi_i \\
 & \quad = \sum_k \varepsilon_{ki} \varphi_k + \varepsilon_{n+1, i} \varphi_{n+1} + \varepsilon_{n+2, i} \varphi_{n+2} \quad (1 \leq i, k \leq n), \\
 & \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) + (J_{n+1} - K_{n+1}) + (J_{n+2} + K_{n+2}) \right\} \varphi_{n+1} \\
 & \quad = \varepsilon'_{n+1} \varphi_{n+1} + \varepsilon_{n+1, n+2} \varphi_{n+2} + 2 \sum_k \varepsilon_{n+1, k} \varphi_k \quad (1 \leq k \leq n), \\
 & \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) + (J_{n+1} + K_{n+1}) + (J_{n+2} - K_{n+2}) \right\} \varphi_{n+2} \\
 & \quad = \varepsilon''_{n+2} \varphi_{n+2} + \varepsilon_{n+1, n+2} \varphi_{n+1} + 2 \sum_k \varepsilon_{n+2, k} \varphi_k \quad (1 \leq k \leq n)
 \end{aligned}
 \tag{123}$$

et, dans le cas (II), à des équations matricielles que l'on obtient facilement par transformation comme dans les cas précédents.

8. Possibilités d'extension à des fonctions plus complexes. — La méthode développée ci-dessus est, en fait, applicable à des fonctions plus complexes. Certains calculs ont montré que l'on peut traiter ainsi des fonctions contenant des orbitales non orthogonales (M^{lle} Brion, Lefebvre & Moser [29]) et des fonctions constituées par une combinaison linéaire de déterminants dont les coefficients doivent être calculés en même temps que les orbitales (M^{lle} Brion [30]). Ce sont là, toutefois, des fonctions d'un type très particulier, alors que les fonctions examinées ci-dessus sont d'un type rencontré très fréquemment dans l'étude des molécules.

II. Calcul des orbitales self-consistentes à partir des conditions de self-consistence par une méthode de perturbation

1. Introduction. Dans le chapitre I, nous avons vu comment on peut remplacer les équations du champ self-consistent correspondant à chacun des types de fonctions d'onde considérés par des conditions de self-consistence qui contiennent les éléments de matrice d'un seul opérateur, cela même dans le cas où il y a des équations de plusieurs types ou lorsque ces équations ne peuvent se ramener aux équations aux valeurs propres habituelles. On va maintenant chercher à déterminer directement les fonctions qui satisfont aux conditions de self-consistence. Nous verrons que le traitement se fait de la même façon qu'il y ait ou non des multiplicateurs diagonaux dans les équations.

2. Diagonalisation partielle de la matrice d'un hamiltonien self-consistent. — Le type le plus simple de conditions de self-consistence est celui correspondant aux équations de Hartree-Fock usuelles et à celles pour le cas à couches complètes. On a, dans ces deux cas, à rechercher des fonctions (spinorbitales ou orbitales) obéissant à l'ensemble des conditions [équations (22) et (47)]

$$(124) \quad \varepsilon_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n; n + 1 \leq k \leq m).$$

La seule différence essentielle entre les deux cas provient de la forme de l'hamiltonien self-consistent. Nous traiterons d'abord le cas des spinorbitales. Le traitement se transpose ensuite facilement au cas des orbitales. Le nombre m peut éventuellement tendre vers l'infini de façon à donner une flexibilité complète aux spinorbitales.

Comme il a déjà été dit (§ 1.3), le problème consiste à trouver dans l'espace fonctionnel, choisi pour développer les fonctions self-consistentes, deux sous-espaces orthogonaux et tels que tout élément de matrice de l'hamiltonien self-consistent pris entre deux fonctions n'appartenant pas au même sous-espace soit nul.

On va maintenant supposer que l'on connaît une suite de spinorbitales approchées $\Phi_1^0, \Phi_2^0, \dots, \Phi_n^0$, complétée par $m - n$ spinorbitales $\Phi_{n+1}^0, \Phi_{n+2}^0, \dots, \Phi_m^0$ de façon à former une base orthonormée équivalant à la base choisie pour développer les spinorbitales self-consistentes. Les spinorbitales $\Phi_1^0, \Phi_2^0, \dots, \Phi_n^0$ seront considérées comme approximativement self-consistentes si toutes les quantités

$$(125) \quad \varepsilon_{ik}^0 = \int \Phi_i^0 H_0^S \Phi_k^0 d\tau \quad (1 \leq i \leq n, n + 1 \leq k \leq m)$$

sont petites, c'est-à-dire par exemple toutes inférieures à un nombre donné. Aucune condition n'est imposée aux quantités ε_{ij}^0 ($1 \leq i, j \leq n$) ou ε_{kl}^0 ($n + 1 \leq k, l \leq m$). Autrement dit, l'hamiltonien self-consistent construit sur les spinorbitales Φ_i^0 ($1 \leq i \leq n$) admet dans la suite $\Phi_1^0, \dots, \Phi_m^0$ une matrice partiellement (mais approximativement seulement) diagonale. De telles suites de spinorbitales approchées peuvent être, par exemple, celles de la méthode de Hückel (pour une molécule

organique non saturée) ou les spinorbitales de symétrie orthogonalisées (pour une molécule diatomique).

Considérons les spinorbitales

$$(126) \quad \Phi_p = \Phi_p^0 + \sum_{q \neq p} C_{pq} \Phi_q^0 \quad (1 \leq p, q \leq m).$$

Si les nombres C_{pq} sont « petits », ces spinorbitales sont normalisées au second ordre près en C_{pq} . En outre, la condition

$$(127) \quad C_{pq} = -C_{qp} \quad (p \neq q)$$

entraîne l'orthogonalité entre spinorbitales différentes également au second ordre près en C_{pq} . Nous allons chercher s'il est possible de trouver des spinorbitales améliorées de la forme (126) lorsque les Φ_p^0 obéissent aux conditions indiquées ci-dessus. Par amélioration il faut entendre que les conditions de self-consistence (124) sont mieux assurées avec les Φ_p qu'avec les Φ_p^0 . Pour cela, nous ferons l'hypothèse que les C_{pq} sont effectivement petits ; il faudra montrer, entre autres choses, que cette hypothèse est cohérente.

Les conditions de self-consistence avec les spinorbitales inconnues (126) s'écrivent

$$(128) \quad \varepsilon_{1k} = \int (\Phi_i^0 + \sum_{p \neq i} C_{ip} \Phi_p^0) H^s (\Phi_k^0 + \sum_{q \neq k} C_{kq} \Phi_q^0) d\tau = 0.$$

L'hamiltonien self-consistent dépend lui-même des spinorbitales inconnues. Nous chercherons à le décomposer en termes d'ordres 0, 1, ... vis-à-vis des C_{pq} . De telles décompositions ont déjà été utilisées par Peng [8] et Hall & Lennard-Jones [31]. Pour faire ce développement il suffit de connaître les développements des éléments de matrice des opérateurs J_j et K_j [cf. (23)]. Compte tenu de la définition de ces opérateurs, donnée par (20) et (21), on a, pour un élément de matrice quelconque dans la suite des Φ_p^0 ,

$$(129) \quad \int \Phi_p^0 J_j \Phi_q^0 d\tau = \zeta_{0pq}^{jj} + 2 \sum_{l \neq j} C_{jl} \zeta_{0pq}^{jl} + \dots,$$

$$(130) \quad \int \Phi_p^0 K_j \Phi_q^0 d\tau = \zeta_{0jq}^{jp} + \sum_{l \neq j} C_{jl} (\zeta_{0lq}^{jp} + \zeta_{0lp}^{jq}) + \dots$$

L'indice 0 indique que les ζ_{pq}^{ij} , ... sont calculés avec les spinorbitales Φ_p^0 .

On peut écrire symboliquement $H^s = H_0^s + \Delta H^s$. Les éléments de matrice de l'opérateur ΔH^s sont constitués par les termes correctifs des équations (129), (130) et sont donc au moins du premier ordre en C_{jl} .

L'équation (128), en ne retenant que les termes d'ordres 0 et 1, donne

$$\varepsilon_{ik}^0 + \sum_{p \neq i} C_{ip} \varepsilon_{pk}^0 + \sum_{q \neq k} C_{kq} \varepsilon_{iq}^0 + \int \Phi_i^0 \Delta H^s \Phi_k^0 d\tau = 0$$

(1 ≤ i ≤ n, n + 1 ≤ k ≤ m)

ou encore, compte tenu de (129) et (130),

$$\varepsilon_{ik}^0 + \sum_{p \neq i} C_{ip} \varepsilon_{pk}^0 + \sum_{q \neq k} C_{kq} \varepsilon_{iq}^0 + \sum_{j=1}^n \sum_{l \neq j} C_{jl} (2\varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oli}^{jk}) = 0.$$

Ces diverses sommations peuvent se décomposer comme suit :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ik}^0 &= \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq i}}^n C_{ip} \varepsilon_{pk}^0 + C_{ik} \varepsilon_k^0 + \sum_{\substack{p=n+1 \\ p \neq k}}^m C_{ip} \varepsilon_{pk}^0 \quad (1) \\ &+ \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq i}}^n C_{kq} \varepsilon_{iq}^0 + C_{ki} \varepsilon_i^0 + \sum_{\substack{q=n+1 \\ q \neq k}}^m C_{kq} \varepsilon_{iq}^0 \quad (2) \\ &+ \sum_{j=1}^n \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq j}}^n C_{jl} (2\varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oli}^{jk}) + \sum_{j=1}^n \sum_{l=n+1}^m C_{jl} (2\varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oli}^{jk}) = 0. \end{aligned} \quad (131)$$

On remarque d'abord que le terme (5) est identiquement nul. La quantité $2\varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oli}^{jk}$ est invariante pour une permutation de j et de l . Les termes de la sommation peuvent être associés deux à deux, ceux correspondant à C_{jl} et C_{li} , et s'annulent à cause de la relation $C_{jl} = -C_{li}$. Les équations (131) montrent que les quantités ε_{ik}^0 ($1 \leq i \leq n$, $n+1 \leq k \leq m$) sont de l'ordre des C_{pq} . Comme les termes des sommations (1) et (4) ne contiennent que des ε_{ik}^0 de ce type, ces termes sont en fait du second ordre en C_{pq} et peuvent être ignorés. Au contraire, les sommations (2) et (3) contiennent des termes qui peuvent être du premier ordre, puisqu'aucune condition n'est imposée aux ε_{iq}^0 ($1 \leq i, q \leq n$) et ε_{pk}^0 ($n+1 \leq p, k \leq m$). Les équations (131) se réduisent finalement à

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ik}^0 + C_{ik} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_i^0) + \sum_{\substack{p=n+1 \\ p \neq k}}^m C_{ip} \varepsilon_{pk}^0 - \\ - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq i}}^n C_{qk} \varepsilon_{iq}^0 + \sum_{j=1}^n \sum_{l=n+1}^m C_{jl} (2\varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oik}^{jl} - \varepsilon_{oli}^{jk}) = 0, \end{aligned} \quad (132)$$

en tenant compte de $C_{ki} = -C_{ik}$ et $C_{kq} = -C_{qk}$. Les seuls coefficients restant dans les équations (132) sont de la forme C_{rs} ($1 \leq r \leq n$, $n+1 \leq s \leq m$). Ces coefficients sont au nombre de nm et les nm équations linéaires non homogènes (132) les déterminent. Les seconds membres étant les ε_{ik}^0 , les C_{ik} sont de l'ordre des ε_{ik}^0 , donc « petits » conformément à l'hypothèse de départ. Les autres coefficients seront pris égaux à 0. Dans ces conditions, les spinorbitales améliorées s'écrivent

$$\Phi_i = \Phi_i^0 + \sum_{k=n+1}^m C_{ik} \Phi_k^0. \quad (133)$$

Les équations (132) signifient qu'avec ces nouvelles orbitales, les conditions de self-consistence sont satisfaites au second ordre près en C_{ik} . La forme obtenue pour les spinorbitales améliorées peut être aussi interprétée (§ III.2) comme signifiant que l'on a mis à profit l'indétermination des spinorbitales self-consistentes pour donner une forme particulière à la matrice de transformation des Φ_i^0 en Φ_i .

Si l'on suppose qu'avec les spinorbitales approchées la matrice de l'opérateur H_0^s est approximativement diagonale, les équations (132) se réduisent à

$$(134) \quad \varepsilon_{ik}^0 + C_{ik} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_i^0) + \sum_{j=1}^n \sum_{l=n+1}^m C_{jl} (2\zeta_{0ik}^{jl} - \zeta_{1k}^{ji} - \zeta_{li}^{jk}) = 0$$

et si, en outre, on ignore la variation de l'hamiltonien self-consistent dans les conditions de self-consistence, il reste seulement

$$(135) \quad \varepsilon_{ik}^0 + C_{ik} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_i^0) = 0,$$

ce qui constitue le résultat de l'application de la théorie des perturbations du premier ordre à l'équation à hamiltonien fixe

$$(136) \quad H_0^s \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i$$

dans l'hypothèse où on connaît une suite complète de fonctions propres approchées de cette équation.

Dans le cas à n couches complètes, ce sont des orbitales que l'on cherche et auxquelles on peut donner la forme (126). L'hamiltonien self-consistent contient le terme $\sum_{j=1}^n (2J_j - K_j)$ construit sur ces orbitales. Les équations (132) sont légèrement modifiées comme suit :

$$(137) \quad \varepsilon_{ik}^0 + C_{ik} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_i^0) + \sum_{\substack{p=n+1 \\ p \neq k}}^m C_{ip} \varepsilon_{pk}^0 - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq i}}^n C_{qk} \varepsilon_{iq}^0 + \\ + \sum_{j=1}^n \sum_{l=n+1}^m C_{jl} (4\zeta_{0ik}^{jl} - \zeta_{01k}^{ji} - \zeta_{0li}^{jk}) = 0 .$$

On peut imaginer diverses méthodes pour résoudre les équations (132) ou (137). Si, par exemple, les quantités $\varepsilon_k^0 - \varepsilon_i^0$ sont toutes grandes devant les autres, les équations peuvent être résolues par itérations successives à partir des valeurs approchées des C_{ik} obtenues en gardant ces seuls termes. D'autres possibilités seront discutées dans le chapitre IV, en relation avec des méthodes de perturbation proposées par divers auteurs.

De toute façon, il faut procéder à un certain nombre d'itérations, les spinorbitales (ou orbitales) améliorées pouvant ne pas être self-consistentes à l'approximation désirée. Les nouvelles spinorbitales peuvent servir de point de départ pour former de nouvelles équations du type (132) ou (137). Les calculs effectués montrent que ce procédé converge beaucoup plus vite vers les fonctions self-consistentes (§ IV.2) que le procédé itératif habituel (par exemple. Roothaan [5]).

Ce dernier procédé, en effet, revient à résoudre l'équation (136) à hamiltonien fixe, à laquelle s'apparente l'équation (135), alors que les équations (132) et (137) tiennent compte d'une modification éventuelle de l'hamiltonien self-consistent dans le cours de l'itération effectuée.

Avant de procéder à une nouvelle itération, il faut orthonormer les fonctions obtenues. En effet, les fonctions (133) ne sont orthonormées qu'au premier ordre en C_{1k} . Cela peut se faire, soit par la méthode de Schmidt (par exemple [13]), soit par la méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin [14]. Cette dernière se révèle particulièrement utile pour certaines démonstrations (§ II.5).

Il faut connaître, pour former de nouvelles équations, non seulement les n fonctions Φ_i améliorées, mais aussi $m - n$ fonctions additionnelles, afin d'avoir une suite équivalente à celle des Φ_p^0 . Il est commode de former la suite complémentaire par la relation

$$(138) \quad \Phi_k = \Phi_k^0 - \sum_{i=1}^n C_{1k} \Phi_i.$$

En effet, ces $m - n$ fonctions sont rigoureusement orthogonales aux fonctions (133). Il reste à en faire un système orthonormé par un procédé d'orthogonalisation quelconque.

Signalons, enfin, que l'on peut constater en étudiant les équations (132) ou (137) que

a) dans le cas d'un système admettant un groupe de symétrie (supposé à représentations irréductibles non dégénérées) les équations (132) ou (137) se divisent en suites ne contenant chacune que les coefficients correspondant aux corrections apportées aux fonctions d'une représentation irréductible donnée par les autres fonctions appartenant à cette même représentation ; autrement dit, si les fonctions de départ appartiennent aux diverses représentations du groupe, à chaque itération les fonctions obtenues appartiennent elles-mêmes à ces représentations ;

b) si on effectue avant une itération une transformation unitaire sur les spin-orbitales ou orbitales virtuelles approchées, les spinorbitales ou orbitales améliorées ne subissent aucune modification ;

c) si on effectue avant une itération une transformation unitaire sur les spin-orbitales ou orbitales occupées approchées, les spinorbitales ou orbitales améliorées obtenues sont liées à celles que l'on aurait obtenues sans cette transformation préalable, précisément par la transformation en question.

3. Extension à des conditions de self-consistence plus complexes. — Les conditions de self-consistence pour une fonction à p couches incomplètes de même spin ou deux couches incomplètes de spins opposés ne signifient pas qu'il y ait diagonalisation partielle de la matrice d'un hamiltonien. Certains éléments doivent être nuls, d'autres égaux à des quantités données, enfin les autres indéterminés. Nous allons chercher si ces conditions permettent de déterminer des fonctions améliorées, lorsque des fonctions approchées sont connues, par la méthode donnée ci-dessus. Nous examinerons d'abord le cas à p couches incomplètes de même spin, pour lequel, rappelons-le, les conditions de self-consistence sont :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{ik} &= 0 & (1 \leq i \leq n), \\
 (139) \quad \varepsilon_{iq} + \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n+p} \zeta_{qr}^{ir} &= 0 & (n+1 \leq q \leq n+p), \\
 \varepsilon_{qk} - \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n+p} \zeta_{kr}^{qr} &= 0 & (n+p+1 \leq k \leq m).
 \end{aligned}$$

L'opérateur intervenant dans ces équations a la forme

$$(140) \quad H^s = \left\{ H^N + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) + \frac{1}{2} \sum_{s=n+1}^{n+p} (2J_s - K_s) \right\}.$$

En plus des indices i, j, q, r, s et k définis dans (139) et (140), nous introduirons des indices $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ pouvant prendre toutes les valeurs entre 1 et m .

Les orbitales améliorées, orthonormées au second ordre en $C_{\alpha\beta}$, s'écrivent

$$(141) \quad \varphi_\alpha = \varphi_\alpha^0 + \sum_{\beta \neq \alpha} C_{\alpha\beta} \varphi_\beta^0, \quad C_{\alpha\beta} = -C_{\beta\alpha}.$$

Les φ_α^0 sont, par hypothèse, approximativement self-consistents, c'est-à-dire satisfont approximativement aux relations (139).

On a alors, en ne retenant que les termes d'ordres 0 et 1,

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\alpha\beta} &= \int (\varphi_\alpha^0 + \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma} \varphi_\gamma^0) (H_0^s + \Delta H_0^s) (\varphi_\beta^0 + \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta} \varphi_\delta^0) dv \\
 (142) \quad &= \varepsilon_{\alpha\beta}^0 + \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma} \varepsilon_{\gamma\beta}^0 + \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta} \varepsilon_{\alpha\delta}^0 + \int \varphi_\alpha^0 \Delta H_0^s \varphi_\beta^0 dv.
 \end{aligned}$$

D'autre part,

$$(143) \quad \Delta H_0^s = \sum_{j=1}^n (2\Delta J_j - \Delta K_j) + \frac{1}{2} \sum_{s=n+1}^{n+p} (2\Delta J_s - \Delta K_s)$$

et

$$(144) \quad \int \varphi_\alpha^0 \Delta J_\gamma \varphi_\beta^0 dv = 2 \sum_{\delta \neq \gamma} C_{\gamma\delta} \zeta_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}.$$

$$(145) \quad \int \varphi_\alpha^0 \Delta K_\gamma \varphi_\beta^0 dv = \sum_{\delta \neq \gamma} C_{\gamma\delta} (\zeta_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} + \zeta_{\delta\gamma}^{\delta\alpha}).$$

de sorte que

$$(146) \quad \int \varphi_{\alpha}^0 \Delta H_0^S \varphi_{\beta}^0 dv = \sum_{j=1}^n \sum_{\delta \neq j} C_{j\delta} (4\zeta_{0\alpha\beta}^{j\delta} - \zeta_{0\delta\beta}^{j\alpha} - \zeta_{0j\beta}^{\delta\alpha}) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n+p} \sum_{\delta \neq r} C_{s\delta} (4\zeta_{0\alpha\beta}^{s\delta} - \zeta_{0\delta\beta}^{s\alpha} - \zeta_{0s\beta}^{\delta\alpha}).$$

En outre,

$$(147) \quad \zeta_{\beta r}^{\alpha r} = \zeta_{0\beta r}^{\alpha r} + \sum_{\gamma \neq r} C_{\alpha\gamma} \zeta_{0\beta r}^{\gamma r} + \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta} \zeta_{0\delta r}^{\alpha r} + \sum_{\gamma \neq r} C_{r\gamma} (\zeta_{0\beta r}^{\alpha\gamma} + \zeta_{0\beta\gamma}^{\alpha r}).$$

En utilisant (142), (146) et (147), on peut écrire l'ensemble des relations (139) sous la forme

$$(148) \quad \varepsilon_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \eta \sum_{r=n+1}^{n+p} \zeta_{0\beta r}^{\alpha r} + \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma} \varepsilon_{\gamma\beta}^0 + \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta} \varepsilon_{\alpha\delta}^0 + \\ + \sum_{\gamma=1}^n \sum_{\delta \neq j} C_{j\delta} (4\zeta_{0\alpha\beta}^{j\delta} - \zeta_{0\delta\beta}^{j\alpha} - \zeta_{0j\beta}^{\delta\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{s=n+1}^{n+p} \sum_{\delta \neq s} C_{s\delta} (4\zeta_{0\alpha\beta}^{s\delta} - \zeta_{0\delta\beta}^{s\alpha} - \zeta_{0s\beta}^{\delta\alpha}) + \\ + \frac{1}{2} \eta \sum_{r=n+1}^{n+p} \left\{ \sum_{\gamma \neq \alpha} C_{\alpha\gamma} \zeta_{0\beta r}^{\gamma r} + \sum_{\delta \neq \beta} C_{\beta\delta} \zeta_{0\delta r}^{\alpha r} + \sum_{\gamma \neq r} C_{r\gamma} (\zeta_{0\beta r}^{\alpha\gamma} + \zeta_{0\beta\gamma}^{\alpha r}) \right\} = 0,$$

avec les conventions :

$$\begin{aligned} &\text{pour } \alpha = i \text{ et } \beta = k, \quad \eta = 0; \\ &\text{pour } \alpha = i \text{ et } \beta = q, \quad \eta = 1; \\ &\text{pour } \alpha = q \text{ et } \beta = k, \quad \eta = -1. \end{aligned}$$

Ces équations ne contiennent, en fait, au premier ordre que les coefficients $C_{\alpha\beta}$ pour lesquels

$$\begin{aligned} &1 \leq \alpha \leq n && \text{et} && n + p + 1 \leq \beta \leq m \\ \text{ou} &1 \leq \alpha \leq n && \text{et} && n + 1 \leq \beta \leq n + p \\ \text{ou} &n + 1 \leq \alpha \leq n + p && \text{et} && n + p + 1 \leq \beta \leq m. \end{aligned}$$

En effet, comme dans le cas précédent, le terme

$$\sum_{j=1}^n \sum_{\delta \neq j} C_{j\delta} (4\zeta_{0\alpha\beta}^{j\delta} - \zeta_{0\delta\beta}^{j\alpha} - \zeta_{0j\beta}^{\delta\alpha})$$

est identiquement nul. Par ailleurs, les autres coefficients différant de ceux énumérés ci-dessus peuvent être groupés :

pour $\alpha = i, \quad \beta = k, \quad \eta = 0$ en

$$\sum_{\substack{\gamma=1 \\ \gamma \neq i}}^n C_{i\gamma} \varepsilon_{\gamma\beta}^0 \quad \text{et} \quad \sum_{\substack{\delta=n+p+1 \\ \delta \neq \beta}}^m C_{k\delta} \varepsilon_{i\delta}^0 ;$$

pour $\alpha = i, \quad \beta = q, \quad \eta = +1$ en

$$\sum_{\substack{\gamma=1 \\ \gamma \neq i}}^n C_{i\gamma} \left[\varepsilon_{\gamma q}^0 + \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n+p} \zeta_{0qr}^{\gamma r} \right] \quad \text{et} \quad \sum_{\substack{\delta=n+1 \\ \delta \neq q}}^{n+p} C_{q\delta} \left[\varepsilon_{i\delta}^0 + \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n-p} \zeta_{0\delta r}^{ir} \right] ;$$

pour $\alpha = q, \quad \beta = k, \quad \eta = -1$ en

$$\sum_{\substack{\delta=n+1 \\ \delta \neq q}}^{n+p} C_{q\delta} \left[\varepsilon_{\gamma k}^0 - \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n-p} \zeta_{0kr}^{\gamma r} \right] \quad \text{et} \quad \sum_{\substack{\delta=n+p+1 \\ \delta \neq k}}^m C_{k\delta} \left[\varepsilon_{q\delta}^0 - \frac{1}{2} \sum_{r=n+1}^{n-p} \zeta_{0\delta r}^{qr} \right].$$

Toutes les quantités intervenant ici comme facteurs des $C_{\alpha\beta}$ sont elles-mêmes du premier ordre en $C_{\alpha\beta}$, comme le montrent les équations (148), de sorte que les termes énumérés ci-dessus sont, en fait, du second ordre.

En tenant compte de la relation $C_{\alpha\beta} = -C_{\beta\alpha}$, on peut voir que les coefficients restants sont au nombre de

$$n(m - n - p) + n p + p(m - n - p),$$

de sorte que les équations (147), en même nombre, les déterminent. Les orbitales ainsi calculées ont la forme

$$\varphi_i^0 + \sum_{q=n+1}^{n-p} C_{iq} \varphi_q^0 + \sum_{k=n+p+1}^m C_{ik} \varphi_k^0 \quad (1 \leq i \leq n),$$

$$\varphi_q^0 - \sum_{i=1}^n C_{iq} \varphi_i^0 + \sum_{k=n+p+1}^m C_{qk} \varphi_k^0 \quad (n+1 \leq q \leq n+p).$$

Il convient de les compléter par $m - n - p$ fonctions pour former une suite équivalant aux φ_p^0 afin de procéder éventuellement à une nouvelle itération. Les orbitales

$$\varphi_k^0 - \sum_{i=1}^n C_{ik} \varphi_i^0 - \sum_{q=n+1}^{n+p} C_{qk} \varphi_q^0 \quad (n+p+1 \leq k \leq m)$$

sont orthogonales au premier ordre aux précédentes et permettent de compléter la suite. Il faut ensuite procéder à une orthonormalisation rigoureuse. Là encore la méthode de Löwdin est particulièrement utile (§ II.5).

Le cas de la fonction singulet à deux couches incomplètes se traite d'une façon analogue à partir des conditions de self-consistence correspondant à cette fonction. Nous ne développerons pas les équations en détail, parce que rien d'essentiel ne se présente pour cette fonction. Notons seulement que bien que la fonction d'onde totale ne puisse se réduire à un déterminant unique, les équations déterminant les

orbitales améliorées sont très semblables aux équations (148) pour le cas $p = 2$. Il y a, en effet, une grande parenté entre les fonctions singulet et triplet à deux couches incomplètes (§ 1.7 et 1.8). Nous traiterons toutefois en détail une forme réduite de self-consistence pour de tels états.

1. Forme réduite de traitement self-consistent des états singulets et triplets à deux couches incomplètes. — Supposons que l'on ait déterminé des orbitales self-consistentes de l'état fondamental d'un système d'électrons décrit par une fonction à couches complètes. Il y a, en fait, une indétermination des orbitales self-consistentes et l'on peut se demander quelles sont celles qui conviennent le mieux à la description des états excités. Cela ne signifie pas que l'on cherche les orbitales self-consistentes des états excités, celles-ci sont, en principe, différentes de celles de l'état fondamental.

Des préoccupations semblables sont à la base des démonstrations que Hall & Lennard-Jones [31] et Löwdin [21] ont donné du théorème de Koopmans [32]. Rappelons le résultat qui concerne les orbitales à utiliser pour la description des états ionisés : les orbitales doivent être celles qui diagonalisent complètement la matrice de l'hamiltonien self-consistent.

Une démonstration élémentaire peut se faire comme suit. Quelle que soit la suite d'orbitales utilisées pour l'état fondamental, si l'état ionisé est décrit en utilisant $n - 1$ couches complètes formées sur $n - 1$ des orbitales et une couche incomplète formée sur la n^{me} (soit φ_i), l'énergie de l'état ionisé est toujours donnée par

$$(149) \quad E_{\text{ion.}} = E_0 - \varepsilon_i,$$

expression dans laquelle ε_i est l'élément diagonal de l'opérateur self-consistent calculé avec φ_i . La meilleure description doit correspondre à une valeur minimum de $E_{\text{ion.}}$. E_0 est un invariant pour les transformations subies par les orbitales. Seul ε_i peut varier. Supposons que nous connaissions l'orbitale φ_i convenant à la description de cet état ionisé. La variation de ε_i pour une variation de φ dans le sous-espace des orbitales self-consistentes occupées doit être nulle. Une telle variation s'écrit

$$\varphi_i \rightarrow \varphi_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_{ij} \varphi_j$$

et la variation de ε_i est

$$\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_{ij} \varepsilon_{ij} + \dots$$

(l'opérateur self-consistent est invariant pour une telle variation). La condition d'extremum est donnée par $\varepsilon_{ij} = 0$ ($j = 1, 2, \dots, n, j \neq i$), ce qui signifie que la matrice de l'hamiltonien doit avoir au moins une colonne et une ligne de zéros, à l'exception du terme diagonal qui est précisément ε_i . Cette condition peut, évi-

demment, être remplie en diagonalisant complètement cette matrice, ce qui donne aussi des approximations pour les autres potentiels d'ionisation.

Nous suivrons une méthode semblable pour les états excités. Les états excités singulets et triplets résultant d'une monoexcitation $\varphi_i \rightarrow \varphi_k$ ont, comme énergie

$$(150) \quad {}^1,3E_1^{i,k} = E_0 + \varepsilon_k - \varepsilon_i - J_{ik} + K_{ik} \pm K_{ik}$$

avec le signe $+$ pour le singulet. La formule (150) est valable quelles que soient les orbitales occupées et virtuelles de l'état fondamental. Seule la quantité $\varepsilon_k - \varepsilon_i - J_{ik} + K_{ik} \pm K_{ik}$ dépend du choix des orbitales. Exprimons que cette quantité est extremum pour des variations de l'orbitale φ_i dans le sous-espace des orbitales occupées et de l'orbitale φ_k dans le sous-espace des orbitales virtuelles. On trouve comme variation

$$2 \sum_{\substack{l=n+1 \\ l \neq k}}^m C_{kl} (\varepsilon_{kl} - \zeta_{kl}^{ii} + \zeta_{il}^{ik} \pm \zeta_{il}^{ik}) - 2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_{ij} (\varepsilon_{ij} + \zeta_{ij}^{kk} - \zeta_{ik}^{jk} \mp \zeta_{ik}^{jk}) + \dots$$

ce qui donne les conditions d'extremum

$$(151) \quad \varepsilon_{kl} - \zeta_{kl}^{ii} + \zeta_{il}^{ik} \pm \zeta_{il}^{ik} = 0 \quad (l = n+1, \dots, m, \neq k),$$

$$(152) \quad \varepsilon_{ij} + \zeta_{ij}^{kk} - \zeta_{ik}^{jk} \mp \zeta_{ik}^{jk} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n, \neq i),$$

avec le signe supérieur pour le singulet.

Les relations (151) et (152) montrent que, même si l'on s'en tient aux orbitales déterminées pour l'état fondamental, ce ne sont pas les orbitales qui diagonalisent l'opérateur self-consistent qui conviennent pour les états excités, contrairement à ce qui est fait usuellement. Ces orbitales ne représentent qu'une approximation des orbitales optima.

Si l'on connaît des orbitales satisfaisant approximativement à (151) et (152) (par exemple celles qui diagonalisent l'opérateur self-consistent), ces relations permettent de calculer des orbitales améliorées. Si les orbitales améliorées sont écrites

$$(153) \quad \varphi_i^0 = \varphi_i^0 + \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq i}}^n C_{ij'} \varphi_{j'}^0,$$

$$(154) \quad \varphi_k = \varphi_k^0 + \sum_{\substack{l'=n+1 \\ l' \neq k}}^m C_{kl'} \varphi_{l'}^0,$$

on peut former les orbitales d'un repère complémentaire comme suit, dans la suite des orbitales occupées et virtuelles respectivement,

$$(155) \quad \varphi_j = \varphi_j^0 - C_{ij} \varphi_i^0 \quad (j = 1, 2, \dots, n, \neq i),$$

$$(156) \quad \varphi_l = \varphi_l^0 - C_{kl} \varphi_k^0 \quad (l = n+1, n+2, \dots, m, \neq k).$$

Ces orbitales sont rigoureusement orthogonales à (153) et (154) dans chacun des deux sous-espaces. Les équations donnant les coefficients de correction s'obtiennent comme précédemment. Pour l'état singulet, par exemple, on a

$$(157) \quad \varepsilon_{kl}^0 - \zeta_{0kl}^{ii} + 2\zeta_{0ik}^{il} + C_{kl} (\varepsilon_l^0 - \varepsilon_k^0 - \zeta_{0il}^{il} + \zeta_{0kk}^{ii} + 2\zeta_{0il}^{il} - 2\zeta_{ik}^{ik}) + \\ + 2 \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq l}}^n C_{ij'} (\zeta_{0jk}^{j'l} + \zeta_{0j'k}^{il} - \zeta_{0kl}^{jj'}) + \sum_{\substack{l'=n+1 \\ l' \neq k,l}}^m C_{kl'} (\varepsilon_{l'}^0 + 2\zeta_{0il'}^{il} - \zeta_{0ll'}^{ii}) = 0,$$

$$(158) \quad \varepsilon_{ij}^0 + \zeta_{0kk}^{ij} - 2\zeta_{0ik}^{jk} + C_{ij} (\varepsilon_j^0 - \varepsilon_i^0 + \zeta_{0jj}^{kk} - \zeta_{0ii}^{kk} - 2\zeta_{0jk}^{jk} + 2\zeta_{0ik}^{ik}) + \\ + \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq i,j}}^n C_{ij'} (\varepsilon_{j'}^0 - 2\zeta_{0jk}^{jk} + \zeta_{0kk}^{jj'}) - 2 \sum_{\substack{l'=n+1 \\ l' \neq k,l}}^m C_{kl'} (\zeta_{0il'}^{jl} + \zeta_{il'}^{jk} - \zeta_{0kl'}^{ij}) = 0.$$

Toutefois, alors que les conditions de self-consistence proviennent de plusieurs équations à satisfaire simultanément dans le cas où l'on veut assurer une self-consistence complète des états excités considérés ici, on peut observer que les conditions énumérées ci-dessus équivalent à la diagonalisation simultanée de la matrice de deux opérateurs. Formons les deux opérateurs (toujours dans le cas singulet)

$$(159) \quad H_1 = \} H^S - J_k + 2 K_k \{ ,$$

$$(160) \quad H_2 = \} H^S + J_l - 2 K_l \{ .$$

Les conditions (151) signifient que dans une certaine suite d'orbitales occupées de l'état fondamental, la matrice de H_1 admet au moins une colonne et une ligne de zéros (à l'exception de l'élément diagonal évidemment). De même, la matrice de H_2 dans une certaine suite d'orbitales virtuelles admet au moins une ligne et une colonne de zéros. Il est donc possible aussi d'obtenir les orbitales convenant aux états excités par la méthode d'itération usuelle, en diagonalisant simultanément les matrices de H_1 et H_2 .

5. Propriété d'alternance des orbitales moléculaires. Extension au cas de l'état fondamental des hydrocarbures conjugués radicalaires. - Le traitement ci-dessus permet de démontrer que les orbitales moléculaires self-consistentes de certains systèmes possèdent la propriété remarquable d'être associées par paires. Une telle propriété se présente pour les orbitales moléculaires de la théorie de Hückel appliquée à certains hydrocarbures conjugués, radicalaires ou non (cf. Coulson & Rushbrooke [33]). Elle est encore présente pour les orbitales moléculaires self-consistentes de l'état fondamental des hydrocarbures conjugués à nombre pair d'électrons, dits alternants, si l'on fait dans le traitement self-consistent les approximations (plausibles) proposées par Pariser & Parr [34] et Pople [35], ainsi que l'a montré Pople [35]. Nous montrerons ici que les orbitales moléculaires self-

consistantes de l'état fondamental d'un hydrocarbure conjugué radicalaire alternant possèdent cette propriété dans cette approximation.

Si un tel hydrocarbure possède $2n + 1$ atomes de carbone, une première approximation consiste à le traiter comme un système de $2n + 1$ électrons (autant qu'il y en a dans la liaison délocalisée) dans le champ d'un squelette fait des noyaux et d'un certain nombre d'électrons assignés à des orbitales localisées supposées connues. Les orbitales moléculaires des $2n + 1$ électrons considérés sont développées dans la base des orbitales atomiques $2p\pi$ (soit $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \dots, \chi_{2n+1}$) centrées sur les atomes de carbone 1, 2, ..., a, ..., $2n + 1$. Si le système est alternant, cela signifie (cf. Coulson & Rushbrooke [33]) que les atomes peuvent être divisés en deux suites telles qu'un atome d'une suite donnée n'a comme voisins que des atomes de l'autre suite. L'une de ces suites (ces atomes seront dits « étoilés ») contient $n + 1$ atomes, l'autre n . Nous noterons $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ les n orbitales associées aux n couches complètes et φ_0 l'orbitale associée à la couche incomplète, conformément à la nomenclature proposée par Longuet-Higgins [23]. Les orbitales $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ peuvent être écrites

$$(161) \quad \varphi_i = \sum_a^* d_{ia} \chi_a + \sum_a d_{ia} \chi_a,$$

en séparant les sommations sur les deux suites d'atomes. La propriété d'association signifie qu'à chaque orbitale doublement occupée φ_i ($1 \leq i \leq n$) correspond une orbitale virtuelle φ_k ($k = n - i$) que nous noterons $\varphi_{i'}$ et telle que

$$(162) \quad \varphi_{i'} = \sum_a^* d_{ia} \chi_a - \sum_a d_{ia} \chi_a.$$

En outre, l'orbitale φ_0 est sa propre associée, c'est-à-dire que

$$(163) \quad \varphi_0 = \varphi_{0'} = \sum_a^* d_{0a} \chi_a.$$

Les conditions de self-consistence (139) prennent dans le cas particulier traité ici la forme

$$(164) \quad \begin{aligned} \varepsilon_{ik} &= 0 & (1 \leq i \leq n, \quad n - 1 \leq k \leq 2n), \\ \varepsilon_{i0} + \frac{1}{2} \varepsilon_{0i}^{00} &= 0 & (1 \leq i \leq n), \\ \varepsilon_{0k} - \frac{1}{2} \varepsilon_{0k}^{00} &= 0 & (n - 1 \leq k \leq 2n). \end{aligned}$$

Nous démontrerons qu'elles peuvent être satisfaites par des orbitales de la forme (161), (162) ou (163). Pour cela, supposons que l'on connaisse des orbitales approchées φ_i^0, φ_0^0 et $\varphi_{i'}^0$ possédant la propriété d'association (ce peuvent être, par exemple, les orbitales moléculaires de Hückel). Dans ces conditions et dans l'approximation de Pariser & Parr et Pople, on a (cf. Longuet-Higgins & Pople [28])

$$(165) \quad \alpha_a^0 = \int \chi_a H_0^s \chi_a dv = \text{Cte} = \alpha,$$

$$(166) \quad \beta_{ab}^0 = \int \chi_a H_0^s \chi_b dv = \beta_{ab}^c - \frac{1}{2} P_{ab} (aa | bb),$$

avec, dans (166),

$$(167) \quad \beta_{ab}^c = \int \chi_a H^c \chi_b dv.$$

$$(168) \quad P_{ab} = \sum_{j=1}^n 2 d_{ja}^0 d_{jb}^0 + d_{0a}^0 d_{0b}^0,$$

$$(169) \quad (aa | bb) = \int \chi_a^2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_b^2(2) dv_{12}.$$

Dans (167) H^c est l'hamiltonien d'un électron en présence du squelette de la molécule (dit souvent hamiltonien de cœur). H^c a remplacé, dans le présent calcul, l'opérateur H^N de l'équation (70).

Dans ces conditions, on montre facilement que, quels que soient les indices $\alpha, \beta, \gamma, \delta$,

$$(170) \quad \varepsilon_{\alpha\beta}^0 = \varepsilon_{\alpha'\beta'}^0 = 0.$$

$$(171) \quad \varepsilon_{0\gamma\delta}^{\alpha\beta} = \varepsilon_{0\gamma\delta}^{\alpha'\beta'} = \varepsilon_{0\gamma'\delta'}^{\alpha\beta} = \varepsilon_{0\gamma'\delta'}^{\alpha'\beta'}.$$

On tire de (170), en remarquant que si $\alpha = k', \alpha' = k$,

$$(172) \quad \begin{aligned} \varepsilon_{ik}^0 &= -\varepsilon_{i'k'}^0, & \varepsilon_{0i}^0 &= -\varepsilon_{0i'}^0, \\ \varepsilon_{ik'}^0 &= -\varepsilon_{ki'}^0, & \varepsilon_{ii'}^0 &= -\varepsilon_{i'i}^0 = -\varepsilon_{ii'}^0 = 0 \end{aligned}$$

et de (171)

$$(173) \quad \varepsilon_{00k}^{00} = \varepsilon_{00i'k}^{00} = \varepsilon_{00k'}^{00}.$$

En raison de ces diverses relations, on a

$$(174) \quad \varepsilon_{i0}^0 + \frac{1}{2} \varepsilon_{00i}^{00} = -(\varepsilon_{0i'}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{00i'}^{00}), \quad \varepsilon_{ik'}^0 = -\varepsilon_{ki'}^0, \quad \varepsilon_{ii'}^0 = 0.$$

Cherchons maintenant à quelles conditions, partant d'orbitales approchées telles que celles-ci, les orbitales améliorées posséderont la même propriété. Il suffit pour cela que les corrections apportées à $\varphi_{\alpha'}$ soient les associées des corrections apportées à φ_{α} , c'est-à-dire que si

$$(175) \quad \varphi_{\alpha} = \varphi_{\alpha}^0 + \sum_{\beta \neq \alpha} C_{\alpha\beta} \varphi_{\beta}^0,$$

$$(176) \quad \varphi_{\alpha'} = \varphi_{\alpha'}^0 + \sum_{\beta \neq \alpha'} C_{\alpha'\beta} \varphi_{\beta}^0,$$

alors $C_{\alpha\beta} = C_{\alpha'\beta'}$. D'où les diverses relations

$$(177) \quad \begin{aligned} C_{ik'} &= C_{i'k} = -C_{ki'}, \\ C_{ii'} &= C_{i'i} = -C_{ii'} = 0, \\ C_{i0} &= C_{i'0'} = C_{i'0} = -C_{0i'}. \end{aligned}$$

Quels que soient les coefficients $C_{\alpha\beta}$, pourvu qu'ils satisfassent aux relations (177), les quantités construites sur les φ_x vont présenter au premier ordre les mêmes propriétés que celles construites sur les φ_x^0 . On aura notamment (au premier ordre)

$$(178) \quad \varepsilon_{i0} + \frac{1}{2} \varepsilon_{0i}^{00} = - \left(\varepsilon_{0i'} - \frac{1}{2} \varepsilon_{0i'}^{00} \right), \quad \varepsilon_{ik'} = -\varepsilon_{k'i}, \quad \varepsilon_{ii'} = 0.$$

Cela signifie qu'il est possible de satisfaire partiellement au système d'équations linéaires non homogènes (174), grâce aux relations (177). Il reste alors $[n(n-1)/2] + n$ coefficients indéterminés à calculer grâce à $[n(n-1)/2] + n$ équations indépendantes choisies dans le système.

Il reste à voir comment on peut orthonormaliser rigoureusement les orbitales améliorées, afin de pouvoir faire une nouvelle itération si nécessaire et cela sans perdre les propriétés d'association. Quelles que soient les orbitales, il est facile de voir que

$$(179) \quad S_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha \varphi_\beta d\tau = \int \varphi_{\alpha'} \varphi_{\beta'} d\tau = S_{\alpha'\beta'}.$$

On peut commencer par normaliser rigoureusement les orbitales sans modifier les propriétés associatives. Appliquons ensuite à ces orbitales (que nous noterons encore φ_x pour simplifier) le procédé d'orthogonalisation symétrique de Löwdin [14]. Les nouvelles orbitales, rigoureusement orthogonales, sont données par les développements

$$(180) \quad \bar{\varphi}_\alpha = \varphi_\alpha - \frac{1}{2} \sum_\beta S_{\beta\alpha} \varphi_\beta + \frac{3}{8} \sum_{\beta,\gamma} S_{\beta\gamma} S_{\gamma\alpha} \varphi_\beta - \dots,$$

$$(181) \quad \bar{\varphi}_{\alpha'} = \varphi_{\alpha'} - \frac{1}{2} \sum_\beta S_{\beta\alpha'} \varphi_\beta + \frac{3}{8} \sum_{\beta,\gamma} S_{\beta\gamma} S_{\gamma\alpha'} \varphi_\beta - \dots$$

Par suite de (179) les corrections apportées à $\varphi_{\alpha'}$ sont les associées des corrections apportées à φ_α , ce qui suffit pour que les orbitales rigoureusement orthonormales présentent des propriétés associatives, comme les orbitales non orthonormales.

Une démonstration semblable peut être faite pour les orbitales moléculaires self-consistentes des états monoexcités d'un hydrocarbure conjugué alternant pair. Le cas le plus intéressant est toutefois celui examiné ci-dessus, car les propriétés associatives ont d'importantes conséquences sur les propriétés des états excités les plus bas des hydrocarbures radicalaires. Un certain nombre d'applications de ce traitement à de tels hydrocarbures seront données au chapitre IV.

Notons, pour finir, que certaines des orbitales optima discutées dans le paragraphe II.4 présentent ces mêmes propriétés d'association. La démonstration peut se faire en suivant celle donnée plus haut. En effet, si φ_i et φ_k intervenant dans les relations (151) et (152) sont, en fait, deux orbitales associées φ_i et $\varphi_{i'}$ en raison des relations (170) et (171) qui sont également vérifiées dans ce cas, les quantités (151) et (152) peuvent être groupées deux à deux comme suit :

$$\varepsilon_{i'j'} - \frac{\zeta_{ii'}}{\zeta_{i'j'}} + \frac{\zeta_{ii'}}{\zeta_{ij'}} \pm \frac{\zeta_{ii'}}{\zeta_{ij'}} = - \left| \varepsilon_{ij} + \frac{\zeta_{i'i'}}{\zeta_{ij}} - \frac{\zeta_{ii'}}{\zeta_{i'j'}} \mp \frac{\zeta_{ii'}}{\zeta_{ij'}} \right|,$$

ce qui montre que les relations (151) et (152) peuvent être satisfaites par des orbitales associées par paires.

III. Méthode du champ self-consistent et théorie de l'interaction de configuration

1. Introduction. — Un déterminant de Slater ou une combinaison linéaire d'un petit nombre de tels déterminants ne constitue qu'une approximation de la fonction d'onde d'un système d'électrons, même si les orbitales intervenant dans ces déterminants sont choisies de la meilleure façon possible. La méthode de l'interaction de configuration (par exemple [36]) utilise aussi des déterminants de Slater mais peut, en principe, fournir une fonction d'onde aussi précise qu'on le désire. Dans ce chapitre, le rapport existant entre les deux méthodes sera étudié et nous verrons que les développements du chapitre II prennent ainsi une nouvelle signification.

Plaçons-nous de nouveau dans le cas d'un seul déterminant de Slater construit sur n spinorbitales. A partir de m spinorbitales de base $\Phi_1^0, \Phi_2^0, \Phi_3^0, \dots, \Phi_m^0$ on a formé (§ II.2) n ($n \leq m$) combinaisons linéaires

$$(182) \quad \Phi_i = \sum_{k=1}^m C_{ik} \Phi_k^0 \quad (1 \leq i \leq n).$$

La fonction d'onde est le déterminant construit sur ces n spinorbitales,

$$\Psi_0 = \Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n.$$

Les C_{ik} doivent assurer à la fois l'orthonormalité des Φ_i et l'extremum de l'énergie pour une variation des Φ_i compatible avec leur orthonormalité.

A partir des spinorbitales de base Φ_p^0 ($1 \leq p \leq m$) on peut aussi former C_m^n déterminants de Slater différents que nous noterons

$$(184) \quad \Psi_i = |\Phi_{i_1}^0 \Phi_{i_2}^0 \dots \Phi_{i_n}^0|.$$

Les indices $i_1, i_2, \dots, i_n$ constituent un choix dans les m indices $1, 2, \dots, m$. Les fonctions (184) sont souvent dites « configurations ». Nous utiliserons ici cette dénomination bien que « configuration » soit souvent utilisée dans un autre sens (cf. [19], p. 113). Les deux acceptions ne sont différentes que lorsque la forme des spinorbitales est explicitée. La fonction d'onde totale est alors prise égale à

$$(185) \quad \Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

et les c_i sont calculés de façon à assurer la normalisation de Ψ et l'extremum de l'énergie.

Si m tend vers l'infini et si les Φ_p^0 constituent alors une base complète, la fonction (183) coïncide à la limite avec la fonction self-consistante et la fonction (185) tend vers la fonction d'onde exacte, selon le postulat généralement admis (par exemple Kemble [12], p. 202). A cause des relations (182), le déterminant (183) peut lui-même être développé dans la suite des déterminants (184). En conséquence, pour toute valeur de m la fonction self-consistante approchée peut être développée dans la base qui est utilisée pour le développement de la fonction d'interaction de configuration approchée. La fonction (183) admet donc un développement de la forme (185) avec des c_i qui, évidemment, sont différents de ceux de la fonction d'interaction de configuration. Nous noterons ce développement

$$(186) \quad \Psi_0^s = \sum_i \lambda_i \Psi_i$$

et nous étudierons d'abord les propriétés des λ_i caractérisant la fonction self-consistante.

2. Développement de la fonction self-consistante dans la suite des configurations. — Comme il a déjà été dit (§ I.3) les conditions de self-consistance pour la fonction (183) déterminent dans l'espace fonctionnel utilisé pour le calcul des spinorbitales self-consistantes deux sous-espaces orthogonaux et tels que tout élément de matrice de l'hamiltonien self-consistant entre deux fonctions n'appartenant pas au même sous-espace est nul. Le choix d'un repère dans le sous-espace des spinorbitales occupées est arbitraire. Il n'est même pas nécessaire que les spinorbitales occupées forment une suite orthonormée. Cette hypothèse rend leur calcul plus facile, mais si une suite de spinorbitales non orthonormées $\Phi'_1, \Phi'_2, \dots, \Phi'_n$ est obtenue à partir de la suite orthonormée par une transformation linéaire à déterminant non nul, la fonction $K | \Phi'_1, \Phi'_2, \dots, \Phi'_n |$, avec un coefficient de normalisation approprié, est identique à la fonction (183) (cf. [5]).

Nous mettrons à profit cette propriété de la fonction self-consistante pour faire subir aux spinorbitales (182) une succession de transformations qui correspondent toujours à la même fonction d'onde totale. Mettons en évidence dans (182) le terme « diagonal » :

$$(187) \quad \Phi_i = C_{ii} \Phi_i^0 + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m C_{ik} \Phi_k^0 \quad (1 \leq i \leq n).$$

Cette correspondance établie entre les Φ_i et Φ_i^0 est pour l'instant quelque peu arbitraire, puisque les Φ_p^0 peuvent être ordonnés de n'importe quelle façon. Un repère ne différant de (187) que par la norme des orbitales est donné par

$$(188) \quad \Phi_i' = \Phi_i^0 + \sum_{k \neq i} \frac{C_{ik}}{C_{ii}} \Phi_k^0 = \Phi_i^0 + \sum_{k \neq i} C'_{ik} \Phi_k^0.$$

Pour chaque valeur de l'indice i formons la combinaison

$$(189) \quad \begin{aligned} \Phi_i'' = \Phi_i' + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mu_{ij} \Phi_j' = \Phi_i^0 \left\{ 1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mu_{ij} C_{ji}' \right\} + \\ + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \Phi_j^0 \left\{ C_{ij}' + \mu_{ij} + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq i, j}}^n \mu_{ip} C_{pj}' \right\} + \sum_{j=n+1}^m \Phi_k^0 \left\{ C_{ik}' + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mu_{ij} C_{jk}' \right\} \end{aligned}$$

et déterminons les nombres μ_{ij} par les relations

$$(190) \quad C_{ij}' + \mu_{ij} + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq i, j}}^n \mu_{ip} C_{pj}' = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n, \neq i).$$

Ces équations sont linéaires et non homogènes en μ_{ij} . Elles sont au nombre de $n-1$ et déterminent donc les $n-1$ nombres μ_{ij} ($i \neq j$) dans l'hypothèse où le déterminant des coefficients des μ_{ij} est non nul. En formant ce déterminant on voit qu'il assure, en cas de non-nullité, l'indépendance linéaire des projections des $n-1$ fonctions Φ_j ($j \neq i$) dans le sous-espace des $n-1$ fonctions Φ_j^0 ($1 \leq j \leq n, \neq i$), indépendance que nous admettrons.

Les spinorbitales (189) s'écrivent alors

$$(191) \quad \Phi_i'' = \Phi_i^0 \left\{ 1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mu_{ij} C_{ji}' \right\} + \sum_{k=n+1}^m \Phi_k^0 \left\{ C_{ik}' + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mu_{ij} C_{jk}' \right\}.$$

Par un nouveau changement de norme et en posant

$$(192) \quad \left(C_{ik}' + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mu_{ij} C_{jk}' \right) / \left(1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mu_{ij} C_{ji}' \right) = C_{ik}'',$$

on a ainsi pour les spinorbitales la forme

$$(193) \quad \Phi_i''' = \Phi_i^0 + \sum_{k=n+1}^m C_{ik}'' \Phi_k^0$$

que nous écrirons simplement, puisqu'elles constituent un repère également acceptable dans le sous-espace des spinorbitales occupées,

$$(194) \quad \Phi_i = \Phi_i^0 + \sum_{k=n+1}^m C_{ik} \Phi_k^0 \quad (1 \leq i \leq n).$$

Ces spinorbitales sont manifestement indépendantes si les Φ_i^0 ($1 \leq i \leq n$) le sont. La matrice rectangulaire d'ordre nm assurant le passage des Φ_p^0 aux Φ_i est partiellement diagonale. Elle a la forme

$$(195) \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & C_{1(n+1)} & C_{1(n+2)} & \dots & C_{1m} \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & C_{2(n+1)} & C_{2(n+2)} & \dots & C_{2m} \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & C_{3(n+1)} & C_{3(n+2)} & \dots & C_{3m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & C_{n(n+1)} & C_{n(n+2)} & \dots & C_{nm} \end{bmatrix}.$$

Cette forme de la transformation va se révéler très utile pour obtenir le développement de la fonction self-consistente en configurations construites sur les Φ_p^0 . Ces configurations peuvent être ordonnées par rapport à la configuration de base

$$(196) \quad \Psi_0 = | \Phi_1^0 \Phi_2^0 \dots \Phi_n^0 |.$$

On a ainsi les configurations monoexcitées résultant du remplacement de la spin-orbitale Φ_i^0 ($1 \leq i \leq n$) par la spinorbitale Φ_k^0 ($n+1 \leq k \leq m$)

$$(197) \quad \Psi_1^{i,k} = | \Phi_1^0 \Phi_2^0 \dots \Phi_k^0 \dots \Phi_n^0 |,$$

les configurations diexcitées qui résultent du remplacement de Φ_i^0 par Φ_k^0 et de Φ_j^0 par Φ_l^0

$$(198) \quad \Psi_2^{ij,kl} = | \Phi_1^0 \Phi_2^0 \dots \Phi_k^0 \dots \Phi_l^0 \dots \Phi_n^0 |,$$

etc. Pour éviter un arbitraire dans la définition des configurations di- etc. excitées, on peut faire l'hypothèse que c'est Φ_i^0 ($i < j$) qui est remplacée par Φ_k^0 ($k < l$), etc.

La fonction self-consistente

$$(199) \quad \Psi_0^s = k | \Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n |$$

admet dans cette suite de configurations une décomposition univoque (puisque les configurations forment un repère orthonormé complet) qui peut s'écrire

$$(200) \quad \Psi_0^s = \lambda_0 \Psi_0 + \sum_{i,k} \lambda_{ik} \Psi_1^{i,k} + \sum_{i,j;k,l} \lambda_{ij,kl} \Psi_2^{ij,kl} + \dots$$

Par ailleurs, le coefficient d'un déterminant donné construit sur les Φ_p^0 dans le déterminant construit sur les Φ_i est le déterminant constitué par les n colonnes de la matrice (195) correspondant aux n spinorbitales Φ_p^0 considérées (cf. par exemple [37] pour une transformation similaire).

Tous ces déterminants se simplifient si l'on observe qu'ils résultent du déterminant

$$(201) \quad \Delta_0 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} = 1$$

par le remplacement des colonnes correspondant aux spinorbitales « occupées » dans Ψ_0 par les colonnes correspondant aux spinorbitales « inoccupées » intervenant dans la configuration excitée considérée. Ainsi

$$(202) \quad \Delta_1^{i,k} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & C_{1k} & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & C_{2k} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & C_{3k} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & C_{nk} & \dots & 1 \end{vmatrix} = C_{ik},$$

$$(203) \quad \Delta_2^{i,j,k,l} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & C_{1k} & \dots & C_{1l} & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & C_{2k} & \dots & C_{2l} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & C_{3k} & \dots & C_{3l} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & C_{nk} & \dots & C_{nl} & \dots & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_{ik} & C_{il} \\ C_{jk} & C_{jl} \end{vmatrix}.$$

De sorte que

$$(204) \quad \lambda_0 = k, \quad \lambda_{ik} = k C_{ik}, \quad \lambda_{ij,k,l} = k \begin{vmatrix} C_{ik} & C_{il} \\ C_{jk} & C_{jl} \end{vmatrix}, \dots$$

La relation générale correspondant à la fonction p-excitée obtenue par le remplacement des spinorbitales occupées $i_1, i_2, \dots, i_p$ par les p spinorbitales inoccupées $k_1, k_2, \dots, k_p$ est donnée par

$$(205) \quad \lambda_{i_1 i_2 \dots i_p, k_1 k_2 \dots k_p} = k \begin{vmatrix} C_{i_1 k_1} & C_{i_1 k_2} & \dots & C_{i_1 k_p} \\ C_{i_2 k_1} & C_{i_2 k_2} & \dots & C_{i_2 k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{i_p k_1} & C_{i_p k_2} & \dots & C_{i_p k_p} \end{vmatrix}.$$

On tire de (204)

$$(206) \quad C_{ik} = \lambda_{ik}/\lambda_0$$

et, en conséquence, (205) est transformable en

$$(207) \quad \lambda_{i_1 i_2 \dots i_p, k_1 k_2 \dots k_p} = \frac{1}{\lambda_0^{p-1}} \begin{vmatrix} \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\ \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_p} \end{vmatrix}.$$

Ce sont là des relations qui sont satisfaites chaque fois que l'on développe un déterminant dans une série de configurations. Il nous faut démontrer la réciproque à savoir que si les λ obéissent aux relations (207), la fonction d'interaction de

configuration est transformable en un seul déterminant. Pour cela, écrivons la fonction d'interaction de configuration sous la forme (non normalisée)

$$(208) \quad \frac{1}{\lambda_0} \Psi = \Psi_0 + \sum_{i,k} \frac{\lambda_{ik}}{\lambda_0} \Psi_1^{i,k} + \sum_{ij,kl} \frac{\lambda_{ij,kl}}{\lambda_0} \Psi_2^{ij,kl} + \dots$$

Si les relations (207) sont satisfaites, (208) peut s'écrire

$$(209) \quad \frac{1}{\lambda_0} \Psi = \Psi_0 + \sum_{i,k} \frac{\lambda_{ik}}{\lambda_0} \Psi_1^{i,k} + \sum_{ij,kl} \left| \begin{array}{cc} \frac{\lambda_{ik}}{\lambda_0} & \frac{\lambda_{jl}}{\lambda_0} \\ \frac{\lambda_{jk}}{\lambda_0} & \frac{\lambda_{il}}{\lambda_0} \end{array} \right| \Psi_2^{ij,kl} + \dots$$

La fonction (209) est simplement le déterminant $\begin{vmatrix} \Phi'_1 & \Phi'_2 & \dots & \Phi_n \end{vmatrix}$ construit sur les spinorbitales non orthonormées

$$(210) \quad \Phi'_i = \Phi_i^0 + \sum_{k=n+1}^m \frac{\lambda_{ik}}{\lambda_0} \Phi_k^0 \quad (1 \leq i \leq n).$$

Il est toujours possible ensuite de transformer la suite des Φ'_i en une suite orthonormée. Les relations (207) sont donc non seulement nécessaires, mais suffisantes pour assurer la transformation en un seul déterminant.

Ces relations sont, toutefois, beaucoup trop compliquées pour être utilisées dans la suite. Aussi, démontrerons-nous plutôt que des conditions équivalentes sont que les λ satisfassent aux relations :

$$(211) \quad \begin{aligned} & \lambda_{i_1 i_2} \dots i'_r i'_s \dots i_{p,k_1 k_2} \dots k'_t k'_u \dots k_p \lambda_{i_1 i_2} \dots i'_r i'_s \dots i_{p,k_1 k_2} \dots k'_t k'_u \dots k_p \\ &= \lambda_{i_1 i_2} \dots i'_r i'_s \dots i_{p,k_1 k_2} \dots k'_t k'_u \dots k_p \lambda_{i_1 i_2} \dots i'_r i'_s \dots i_{p,k_1 k_2} \dots k'_t k'_u \dots k_p - \\ & - \lambda_{i_1 i_2} \dots i'_r i'_s \dots i_{p,k_1 k_2} \dots k'_t k'_u \dots k_p \lambda_{i_1 i_2} \dots i'_r i'_s \dots i_{p,k_1 k_2} \dots k'_t k'_u \dots k_p. \end{aligned}$$

Dans les relations (211), les indices accentués signifient que ces spinorbitales à gauche de la virgule ne sont pas remplacées par les spinorbitales accentuées à droite de la virgule. En conséquence, le premier λ est le coefficient d'une configuration excitée $p-2$ fois, le deuxième celui d'une configuration excitée p fois et ceux intervenant dans le second membre les coefficients de configurations excitées $p-1$ fois.

Pour prouver que les relations (211) sont satisfaites lorsque la fonction (183) est développée en série des configurations sur les Φ_p^0 , il suffit d'observer que si les relations (204) sont satisfaites, on a

$$(212) \quad \lambda_0 \lambda_{ij,kl} = \lambda_{ik} \lambda_{jl} - \lambda_{il} \lambda_{jk}.$$

Or, cette relation caractérise la fonction self-consistente et non la forme particulière donnée à la suite des orbitales self-consistentes, puisque le développement est univoque. La matrice (195) a été diagonalisée partiellement par rapport à n

orbitales Φ_i^0 ($1 \leq i \leq n$) choisies arbitrairement. Rien n'aurait empêché de procéder à la diagonalisation partielle par rapport à une suite d'orbitales Φ_n^0 constituées par celles occupées dans la fonction

$$(213) \quad \Psi_{p-2}^{i_1 i_2 \dots i_r i_s \dots i_p, k_1 k_2 \dots k_t k_u \dots k_p}$$

La relation (206) n'est autre chose que la relation

$$(214) \quad \lambda_0' \lambda_{i_r i_s, k_t k_u}' = \lambda_{i_r, k_t}' \lambda_{i_s, k_u}' - \lambda_{i_r, k_u}' \lambda_{i_s, k_t}'$$

analogue à la relation (212), mais correspondant au développement de la fonction self-consistente en la série

$$(215) \quad \Psi_0^s = \lambda_0' \Psi_0' + \sum_{i,k} \lambda_{ik}' \Psi_1'^{i,k} + \sum_{ij,kl} \lambda_{ij,kl}' \Psi_2'^{ij,kl} + \dots$$

formée à partir de la fonction (213) prise comme fonction de base et en procédant à des excitations successives.

Réciproquement, supposons que les coefficients de la fonction (200) satisfassent à l'ensemble des relations (211). La première de ces relations ($p = 2$) est précisément la relation (212) que nous écrirons sous la forme

$$(216) \quad \lambda_{ij,kl} = \frac{1}{\lambda_0} \begin{vmatrix} \lambda_{ik} & \lambda_{il} \\ \lambda_{jk} & \lambda_{jl} \end{vmatrix}.$$

Comme relation contenant le coefficient d'une triexcitée, nous avons, par exemple,

$$(217) \quad \lambda_{m,n} \lambda_{ijm,kl n} = \lambda_{im, kn} \lambda_{jm, ln} - \lambda_{im, ln} \lambda_{jm, kn}.$$

Multiplions cette relation par λ_0^2 :

$$(218) \quad \lambda_0^2 \lambda_{m,n} \lambda_{ijm,kl n} = \lambda_0 \lambda_{im, kn} \times \lambda_0 \lambda_{jm, ln} - \lambda_0 \lambda_{im, ln} \times \lambda_0 \lambda_{jm, kn}.$$

A cause des relations du type (216), on peut écrire (217) sous la forme

$$(219) \quad \lambda_0^2 \lambda_{m,n} \lambda_{ijm,kl n} = \begin{vmatrix} \lambda_{ik} & \lambda_{in} \\ \lambda_{mk} & \lambda_{mn} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \lambda_{jl} & \lambda_{jn} \\ \lambda_{ml} & \lambda_{mn} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \lambda_{il} & \lambda_{in} \\ \lambda_{ml} & \lambda_{mn} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \lambda_{jk} & \lambda_{jn} \\ \lambda_{mk} & \lambda_{mn} \end{vmatrix}.$$

Considérons le déterminant

$$\begin{vmatrix} \lambda_{mn} & \lambda_{mk} & \lambda_{ml} & \lambda_{mn} \\ \lambda_{in} & \lambda_{ik} & \lambda_{il} & \lambda_{in} \\ 0 & \lambda_{jk} & \lambda_{jl} & \lambda_{jn} \\ 0 & \lambda_{mk} & \lambda_{ml} & \lambda_{mn} \end{vmatrix}.$$

S'il est développé par rapport aux mineurs des deux premières lignes, il n'y a que deux termes non nuls (les autres sont nuls, soit qu'ils contiennent deux colonnes

identiques, soit que les mineurs complémentaires contiennent une colonne de zéros). Ces deux termes sont précisément ceux du second membre de (219). Par ailleurs, si on développe le déterminant par rapport aux éléments de la première colonne, seul le premier élément donne une contribution non nulle, car le mineur complémentaire du deuxième élément contient deux lignes identiques. On a donc la relation, équivalent à (218),

$$(220) \quad \lambda_0^2 \lambda_{m,n} \lambda_{ijm,kl n} = \lambda_{m,n} \begin{vmatrix} \lambda_{ik} & \lambda_{il} & \lambda_{in} \\ \lambda_{jk} & \lambda_{jl} & \lambda_{jn} \\ \lambda_{mk} & \lambda_{ml} & \lambda_{mn} \end{vmatrix},$$

de sorte que

$$(221) \quad \lambda_{ijm,kl n} = \frac{1}{\lambda_0^2} \begin{vmatrix} \lambda_{ik} & \lambda_{il} & \lambda_{in} \\ \lambda_{jk} & \lambda_{jl} & \lambda_{jn} \\ \lambda_{mk} & \lambda_{ml} & \lambda_{mn} \end{vmatrix}.$$

Par récurrence on peut ainsi exprimer $\lambda_{i_1 i_2 \dots i_p, k_1 k_2 \dots k_p}$ en fonction des seuls coefficients du déterminant de base et des monoexcitées. En effet, supposons que nous ayons prouvé que les λ des configurations excitées $p-1$ et $p-2$ fois satisfont à une relation du type (216). On a alors, à partir de (211) (après multiplication par λ_0^{2p-4}),

$$(222) \quad \lambda_0^{p-3} \lambda_{i_1 i_2 \dots i_{p-1} s} \dots i_p, k_1 k_2 \dots k_r k_s \dots k_p \lambda_0^{p-1} \lambda_{i_1 i_2 \dots i_{p-1} s} \dots i_p, k_1 k_2 \dots k_t k_u \dots k_p$$

$$= \begin{vmatrix} \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_t} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\ \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_t} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_r k_1} & \lambda_{i_r k_2} & \dots & \lambda_{i_r k_t} & \dots & \lambda_{i_r k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_t} & \dots & \lambda_{i_p k_p} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_u} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\ \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_u} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_s k_1} & \lambda_{i_s k_2} & \dots & \lambda_{i_s k_u} & \dots & \lambda_{i_s k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_u} & \dots & \lambda_{i_p k_p} \end{vmatrix} -$$

$$= \begin{vmatrix} \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_u} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\ \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_u} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_r k_1} & \lambda_{i_r k_2} & \dots & \lambda_{i_r k_u} & \dots & \lambda_{i_r k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_u} & \dots & \lambda_{i_p k_p} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_t} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\ \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_t} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_s k_1} & \lambda_{i_s k_2} & \dots & \lambda_{i_s k_t} & \dots & \lambda_{i_s k_p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_t} & \dots & \lambda_{i_p k_p} \end{vmatrix}.$$

Considérons le déterminant

$$\begin{vmatrix}
 \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} & \lambda_{i_1 k_t} & \lambda_{i_1 k_u} & \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\
 \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} & \lambda_{i_2 k_t} & \lambda_{i_2 k_u} & \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_p} & \lambda_{i_p k_t} & \lambda_{i_p k_u} & \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_p} \\
 \lambda_{i_r k_1} & \lambda_{i_r k_2} & \dots & \lambda_{i_r k_p} & \lambda_{i_r k_t} & \lambda_{i_r k_u} & \lambda_{i_r k_1} & \lambda_{i_r k_2} & \dots & \lambda_{i_r k_p} \\
 0 & 0 & \dots & 0 & \lambda_{i_s k_t} & \lambda_{i_s k_u} & \lambda_{i_s k_1} & \lambda_{i_s k_2} & \dots & \lambda_{i_s k_p} \\
 0 & 0 & \dots & 0 & \lambda_{i_1 k_t} & \lambda_{i_1 k_u} & \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_1} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\
 0 & 0 & \dots & 0 & \lambda_{i_2 k_t} & \lambda_{i_2 k_u} & \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 0 & 0 & \dots & 0 & \lambda_{i_p k_t} & \lambda_{i_p k_u} & \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_p}
 \end{vmatrix}$$

Si ce déterminant est développé par rapport aux mineurs des $p - 1$ premières lignes, il n'y a que deux termes non nuls pour les mêmes raisons que ci-dessus. En effectuant un nombre pair de permutations de lignes et de colonnes, on voit que ce sont précisément les deux termes du second membre de (222). Si on développe par rapport aux mineurs des $p - 2$ premières colonnes, il n'y a qu'un seul mineur donnant une contribution, celui constitué à partir des $p - 2$ premières lignes, car les mineurs complémentaires des autres mineurs contiennent tous deux lignes identiques. Ce terme s'écrit

$$\begin{vmatrix}
 \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\
 \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_p}
 \end{vmatrix}
 \times
 \begin{vmatrix}
 \lambda_{i_r k_t} & \lambda_{i_r k_u} & \lambda_{i_r k_1} & \lambda_{i_r k_2} & \dots & \lambda_{i_r k_p} \\
 \lambda_{i_s k_t} & \lambda_{i_s k_u} & \lambda_{i_s k_1} & \lambda_{i_s k_2} & \dots & \lambda_{i_s k_p} \\
 \lambda_{i_1 k_t} & \lambda_{i_1 k_u} & \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\
 \lambda_{i_2 k_t} & \lambda_{i_2 k_u} & \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \lambda_{i_p k_t} & \lambda_{i_p k_u} & \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_p}
 \end{vmatrix}$$

Le premier facteur est précisément $\lambda_0^{p-3} \lambda_{i_1 i_2} \dots i'_r \dots i'_s \dots i_p, k_1 k_2 \dots k'_t \dots k'_u \dots k_p$, de sorte que l'on peut écrire (après avoir effectué un nombre pair de permutations de lignes et de colonnes pour ramener les indices dans l'ordre naturel)

$$(223) \quad \lambda_{i_1 i_2 \dots i_r \dots i_s \dots i_p, k_1 k_2 \dots k_t \dots k_u \dots k_p} = \lambda^{p-1} \begin{vmatrix}
 \lambda_{i_1 k_1} & \lambda_{i_1 k_2} & \dots & \lambda_{i_1 k_t} & \dots & \lambda_{i_1 k_u} & \dots & \lambda_{i_1 k_p} \\
 \lambda_{i_2 k_1} & \lambda_{i_2 k_2} & \dots & \lambda_{i_2 k_t} & \dots & \lambda_{i_2 k_u} & \dots & \lambda_{i_2 k_p} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 \lambda_{i_r k_1} & \lambda_{i_r k_2} & \dots & \lambda_{i_r k_t} & \dots & \lambda_{i_r k_u} & \dots & \lambda_{i_r k_p} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 \lambda_{i_s k_1} & \lambda_{i_s k_2} & \dots & \lambda_{i_s k_t} & \dots & \lambda_{i_s k_u} & \dots & \lambda_{i_s k_p} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 \lambda_{i_p k_1} & \lambda_{i_p k_2} & \dots & \lambda_{i_p k_t} & \dots & \lambda_{i_p k_u} & \dots & \lambda_{i_p k_p}
 \end{vmatrix}$$

Comme la relation (223) a été prouvée pour $p = 2$ et 3, elle est ainsi prouvée par récurrence pour p quelconque. (223) n'est autre que (207), ce qui montre l'équivalence des relations (207) et (211).

3. Détermination de la fonction self-consistente par un calcul d'interaction de configuration avec restrictions. — L'intérêt des relations (211) réside dans le fait qu'elles sont toutes homogènes de degré 2 en λ , comme la condition de normalisation. On peut donc calculer la fonction d'onde self-consistente par la méthode d'interaction de configuration, à la condition d'imposer aux coefficients des configurations, en plus de la normalisation, les relations (211). Il nous faut voir d'abord comment il est possible d'introduire dans le calcul habituel ces restrictions additionnelles.

1. Introduction de restrictions additionnelles dans un calcul de variation linéaire. — Soit à calculer la fonction

$$(224) \quad F' = \sum_i \lambda_i f_i$$

rendant extremum la quantité $\int F' H F' d\tau$ et obéissant à la condition de normalisation (les f_i sont supposés orthonormés)

$$(225) \quad \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = 1$$

et à la restriction additionnelle

$$(226) \quad \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \lambda_i \lambda_j = 0, \quad a_{ij} = a_{ji}.$$

Il faut, pour cela, annuler la variation de la quantité

$$\sum_{i,j=1}^n \lambda_i \lambda_j H_{ij} - E \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 - E' \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \lambda_i \lambda_j;$$

E et E' sont les multiplicateurs de Lagrange introduits par les restrictions (225) et (226). On arrive ainsi à

$$(227) \quad 2 \sum_{i=1}^n \delta \lambda_i \sum_{j=1}^n \lambda_j (H_{ij} - E \delta_{ij} - E' a_{ij}) = 0,$$

ce qui donne les équations séculaires

$$(228) \quad \sum_{j=1}^n \lambda_j (H_{ij} - E \delta_{ij} - E' a_{ij}) = 0.$$

Les équations (228) peuvent s'interpréter comme suit : la matrice $\mathbf{H}$ d'éléments H_{ij} agissant sur le vecteur $\vec{\lambda}$ de composantes $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ produit non seulement le vecteur $\vec{\lambda}$ multiplié par le scalaire E , mais aussi un vecteur auxiliaire $\vec{\lambda}'$ multiplié par le scalaire E' et dont la i^{me} composante est $\sum_{j=1}^n a_{ij} \lambda_j$. Les équations (228) peuvent donc être écrites

$$(229) \quad \mathbf{H} \vec{\lambda} = E \vec{\lambda} + E' \vec{\lambda}'.$$

Le vecteur $\vec{\lambda}'$ est orthogonal à $\vec{\lambda}$. En effet,

$$(230) \quad \vec{\lambda}' \cdot \vec{\lambda} = \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \lambda_i \lambda_j = 0.$$

On a donc

$$(231) \quad E = \vec{\lambda} \cdot \mathbf{H} \vec{\lambda},$$

$$(232) \quad E' = \vec{\lambda}' \cdot \mathbf{H} \vec{\lambda}.$$

Le multiplicateur E conserve sa signification habituelle : c'est une approximation de la valeur propre de l'opérateur $\mathbf{H}$. Si on connaît $\vec{\lambda}$ [c'est-à-dire la fonction propre approchée (224)], on peut déterminer $\vec{\lambda}'$ et ensuite E' par la relation (232). Mais, réciproquement, les équations (228) ne peuvent être résolues par les méthodes habituelles car la condition de compatibilité des équations séculaires contient les deux inconnues E et E' . Une méthode d'itération pourrait être utilisée pour résoudre les équations (228). A partir d'une fonction approchée, on détermine la valeur approchée du multiplicateur E' par la relation (232). Les équations séculaires peuvent être résolues et une nouvelle fonction déterminée, ce qui conduit à une nouvelle valeur de E' et ainsi de suite. Toutefois, nous n'aurons dans la suite qu'à considérer une forme particulière des équations (228).

Un traitement semblable peut être fait s'il y a p restrictions de la forme (226). Chacune de ces restrictions introduit un nouveau multiplicateur dont la valeur est donnée par une relation de la forme (232).

2. *Application au cas de la fonction self-consistente.* Les restrictions additionnelles sont toutes de la forme (226). Considérons, par exemple, une restriction du type

$$(233) \quad \lambda_0 \lambda_{ij,kl} = \lambda_{ik} \lambda_{jl} - \lambda_{il} \lambda_{jk}.$$

La fonction auxiliaire correspondant à cette restriction et à laquelle la fonction d'interaction de configuration doit être orthogonale, est donnée par

$$(234) \quad \Psi'^{ij,kl} = \lambda_0 \Psi_2^{ij,kl} + \lambda_{ij,kl} \Psi_0 - \lambda_{ik} \Psi_1^{jl} - \lambda_{jl} \Psi_1^{ik} + \lambda_{il} \Psi_1^{jk} + \lambda_{jk} \Psi_1^{il}.$$

Le multiplicateur $E_{ij,kl}$ correspondant à (234) est donné par l'élément de matrice entre cette fonction et la fonction

$$(235) \quad \Psi = \lambda_0 \Psi_0 + \sum_{i,k} \lambda_{ik} \Psi_1^{i,k} + \sum_{ij,kl} \lambda_{ij,kl} \Psi_2^{ij,kl} + \dots,$$

soit

$$(236) \quad E_{ij,kl} = \int \Psi'^{ij,kl} H \Psi \, d\tau.$$

Comme ce multiplicateur est à priori inconnu, une méthode possible consisterait à le calculer avec des valeurs approchées des λ , par exemple celles correspondant à la fonction d'interaction de configuration sans restrictions. Nous ne développons pas davantage ce traitement, car nous voulons surtout montrer qu'il contient, dans des conditions particulières, celui donné dans le chapitre II.

3. *Application au cas d'orbitales proches de la self-consistence.* — Jusqu'ici, les spinorbitales Φ_p^0 utilisées pour construire les configurations étaient complètement arbitraires. C'est là une situation très défavorable pour le calcul de la fonction d'interaction de configuration, puisque toutes les configurations sont à priori également importantes. En pratique, sauf dans le cas où le nombre des configurations est relativement limité, on choisit, pour construire les configurations, des spinorbitales qui soient ou self-consistantes ou approximativement self-consistantes. On peut alors espérer que seules, outre la configuration de base qui est déjà une approximation pour la fonction d'onde, les configurations monoexcitées et diexcitées seront importantes.

Plaçons-nous d'abord dans le cas où le calcul d'interaction de configuration est fait avec les spinorbitales self-consistantes. Le calcul avec les restrictions sur les λ doit alors donner simplement Ψ_0 , puisque c'est là la fonction self-consistante. On doit donc avoir

$$(237) \quad \lambda_0 = 1, \quad \lambda_{ik} = \lambda_{ij,kl} = \dots = 0.$$

Dans ce cas, la fonction auxiliaire correspondant à (233) vaut

$$(238) \quad \Psi'^{ij,kl} = \Psi_2^{ij,kl}$$

et le multiplicateur $E_{ij,kl}$ a la valeur

$$(239) \quad E_{ij,kl} = \int \Psi_2^{ij,kl} H \Psi_0 \, d\tau.$$

Les relations (233) sont, par ailleurs, les seules contenant λ_0 , donc les seules susceptibles de modifier la première des équations séculaires. Cette équation séculaire s'écrit [44]

$$\lambda_0 (E_0 - E) + \sum_{ik} \lambda_{ik} \int \Psi_0 H \Psi_1^{ik} \, d\tau + \sum_{ij,kl} \lambda_{ij,kl} \left[\int \Psi_0 H \Psi_1^{ij,kl} \, d\tau - E_{ij,kl} \right] = 0.$$

D'une part, les éléments $\int \Psi_0 H \Psi_1^{ik} \, d\tau$ sont nuls parce que les spinorbitales sont self-consistantes. D'autre part, à cause de (239) les coefficients des $\lambda_{ij,kl}$ sont nuls également. Comme le déterminant séculaire est symétrique par rapport à la diagonale, seul le premier élément de la première ligne et de la première colonne de

ce déterminant est non nul. Il y a factorisation partielle avec la solution $E = E_0$ et $\lambda_0 = 1$ conformément à l'hypothèse de départ. L'équation (229) s'écrit dans ce cas (dans le cas limite où m est infini)

$$(241) \quad H\Psi_0 = E_0 \Psi_0 + \sum_{ij,kl} E_{ij,kl} \Psi_1^{ij,kl}.$$

Cette équation est caractéristique de la fonction self-consistente. Les éléments entre Ψ_0 et les fonctions triexcitées sont toujours nuls, ceux entre Ψ_0 et les fonctions monoexcitées le sont lorsque les orbitales sont self-consistentes.

Si les spinorbitales ne sont qu'approximativement self-consistentes, les λ_{ik} , $\lambda_{ij,kl}$, ... ne peuvent être tous nuls. Ils doivent toutefois être petits puisque la fonction Ψ_0 est déjà une approximation de la fonction self-consistente. Les multiplicateurs $E_{ij,kl}$, ... dépendent de ces λ_0 , λ_{ik} , $\lambda_{ij,kl}$, ... inconnus. Si on procède par itérations à partir de valeurs approchées comme on l'a indiqué dans le paragraphe III.3.1 il est raisonnable de considérer $\lambda_0 = 1$, $\lambda_{ik} = \lambda_{ij,kl} = \dots = 0$ comme des valeurs approchées des λ . Le multiplicateur $E_{ij,kl}$ est encore donné par (239). Nous allons examiner ce que donnent les équations séculaires (228) avec ces valeurs des multiplicateurs. Il semble naturel de se limiter, dans les circonstances envisagées ici, aux fonctions monoexcitées. D'une part, dans le déterminant séculaire, il n'y a pas d'éléments de matrice connectant directement Ψ_0 aux triexcitées, etc. ; d'autre part, les multiplicateurs additionnels, dans l'approximation (239), rendent nuls les éléments entre Ψ_0 et les diexcitées. Le déterminant séculaire diffère de celui obtenu dans la méthode d'interaction de configuration par la présence des multiplicateurs non diagonaux. On a, ainsi, les modifications

$$(242) \quad \begin{aligned} \int \Psi_1^{i,k} H \Psi_1^{j,l} d\tau &\rightarrow \int \Psi_1^{i,k} H \Psi_1^{j,l} d\tau + \int \Psi_0 H \Psi_2^{ij,kl} d\tau \\ \int \Psi_1^{i,l} H \Psi_1^{j,k} d\tau &\rightarrow \int \Psi_1^{i,l} H \Psi_1^{j,k} d\tau - \int \Psi_0 H \Psi_2^{ij,kl} d\tau \\ &= \int \Psi_1^{i,l} H \Psi_1^{j,k} d\tau + \int \Psi_0 H \Psi_2^{il,jk} d\tau \quad (i \neq j \text{ et } k \neq l). \end{aligned}$$

Les équations séculaires déterminent une fonction de la forme

$$(243) \quad \Psi_0^S = \lambda_0 \Psi_0 + \sum_{i,k} \lambda_{i,k} \Psi_1^{i,k}$$

et on peut calculer (243) par les méthodes usuelles, à la condition de faire les modifications (242).

4. *Calcul approché de la fonction d'interaction de configuration modifiée.* -- La fonction cherchée peut être écrite sous la forme non normalisée

$$(244) \quad \frac{1}{\lambda_0} \Psi_0^S = \Psi_0 + \sum_{i,k} \frac{\lambda_{i,k}}{\lambda_0} \Psi_1^{i,k} = \Psi_0 + \sum_{i,k} \lambda'_{i,k} \Psi_1^{i,k}.$$

Il y a au total, dans la base choisie pour développer Ψ_0^s , $nm + 1$ fonctions. Pour que la fonction (244) soit une solution, il faut et il suffit qu'elle ait des éléments de matrice nuls avec nm fonctions toutes orthogonales à (244) et constituant un repère dans le sous-espace complémentaire de celui (à une dimension) formé par (244). Un tel repère est formé par les fonctions

$$(245) \quad \Psi_i^{i,k} - \lambda'_{ik} \Psi_0$$

qui sont toutes rigoureusement orthogonales à (244).

Les équations exprimant l'annulation des éléments de matrice sont au nombre de nm :

$$(246) \quad \int (\Psi_0 + \sum_{p,q} \lambda'_{pq} \Psi_1^{p,q}) H (\Psi_i^{i,k} - \lambda'_{ik} \Psi_0) d\tau = 0$$

($i = 1, 2, \dots, n$; $k = n + 1, \dots, m$).

Tous les éléments de matrice intervenant dans (246) peuvent s'exprimer en fonction des éléments de matrice de l'hamiltonien H^s construit sur les n fonctions Φ_i^0 , qui constituent une approximation pour les n spinorbitales self-consistantes, et des intégrales moléculaires biélectroniques. On a ainsi (§ II.2)

$$\begin{aligned} \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau &= E_0, \quad \int \Psi_0 H \Psi_1^{ik} d\tau = \varepsilon_{ik}^0, \\ \int \Psi_1^{ik} H \Psi_1^{ik} d\tau &= E_1^{i,k} = E_0 + \varepsilon_k^0 - \varepsilon_i^0 - \zeta_{0kk}^{ii} + \zeta_{0ik}^{ik}, \\ \int \Psi_1^{i,k} H \Psi_1^{i,q} d\tau &= \varepsilon_{kq}^0 - (\zeta_{0li}^{qk} - \zeta_{0ki}^{qi}) \quad (q \neq k), \\ \int \Psi_1^{i,k} H \Psi_1^{p,k} d\tau &= -[\varepsilon_{ip}^0 - (\zeta_{0kk}^{ip} - \zeta_{0pk}^{ik})] \quad (p \neq i), \\ \int \Psi_1^{i,k} H \Psi_1^{p,q} d\tau &= (\zeta_{0pq}^{ik} - \zeta_{0kq}^{ip}) - (\zeta_{0pq}^{ik} - \zeta_{0pk}^{iq}) \quad (p = i \text{ et } q = k). \end{aligned}$$

Le dernier élément est modifié conformément à (242). L'équation (246) se développe alors en

$$\begin{aligned} (247) \quad & \varepsilon_{ik}^0 + \lambda'_{ik} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_i^0 - \zeta_{0kk}^{ii} + \zeta_{0ik}^{ik}) + \\ & + \sum_{q \neq k} \lambda'_{iq} [\varepsilon_{kq}^0 - (\zeta_{0ii}^{kq} - \zeta_{0li}^{qi})] - \sum_{p \neq i} \lambda'_{pk} [\varepsilon_{ip}^0 - (\zeta_{0kk}^{ip} - \zeta_{0pk}^{ik})] + \\ & + \sum_{\substack{p \neq i \\ \text{et } q \neq k}} \lambda'_{pq} [(\zeta_{0pq}^{ik} - \zeta_{0kq}^{ip}) + (\zeta_{0pq}^{ik} - \zeta_{0pk}^{iq})] - \sum_{p,q} \lambda'_{ik} \lambda'_{pq} \varepsilon_{pq}^0 = 0. \end{aligned}$$

Les équations (247) montrent que les λ'_{ik} sont de l'ordre des ε_{ik}^0 . En effet, si l'on fait cette hypothèse, le dernier terme est du troisième ordre, donc négligeable devant les autres. Il reste alors des équations non homogènes et linéaires en λ'_{ik} .

dont les seconds membres sont les ε_{ik}^0 , ce qui montre que l'hypothèse est cohérente. En conséquence, négliger la dernière sommation constitue une bonne approximation lorsque les ε_{ik}^0 sont petits (ce qui est le cas pour des orbitales proches de la self-consistence). Les équations (247) sont au nombre de nm et déterminent les nm rapports $\lambda'_{ik} = \lambda_{ik}/\lambda_0$. Ajoutons aux coefficients des λ'_{iq} et λ'_{pk} respectivement les quantités (nulle) $\frac{\varepsilon_{oiq}}{\varepsilon_{oik}} - \frac{\varepsilon_{oik}}{\varepsilon_{oiq}}$ et $\frac{\varepsilon_{oik}}{\varepsilon_{oik}} - \frac{\varepsilon_{oik}}{\varepsilon_{oik}}$ et au coefficient de λ'_{ik} la quantité (nulle) $\frac{\varepsilon_{oik}}{\varepsilon_{oik}} - \frac{\varepsilon_{oik}}{\varepsilon_{oik}}$. Les équations (66) amputées du dernier terme s'écrivent alors

$$(248) \quad \varepsilon_{ik}^0 + \lambda'_{ik} (\varepsilon_{ik}^0 - \varepsilon_i^0) + \sum_{\substack{q=n+1 \\ q \neq k}}^m \lambda'_{iq} \varepsilon_{kq}^0 - \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq i}}^n \lambda'_{pk} \varepsilon_{ip}^0 + \\ + \sum_{p=1}^n \sum_{q=n+1}^m \lambda'_{pq} (2 \frac{\varepsilon_{opk}}{\varepsilon_{opk}} - \frac{\varepsilon_{ipq}}{\varepsilon_{opk}} - \frac{\varepsilon_{iqp}}{\varepsilon_{opk}}) = 0.$$

Ces équations ne sont autre chose que les équations (132), aux indices muets près, à condition de faire $C_{ik} = \lambda'_{ik} = \lambda_{ik}/\lambda_0$, ce qui est conforme aux relations (206).

Les méthodes développées dans les chapitres II et III pour obtenir la fonction self-consistente sont donc complètement équivalentes, à condition de limiter le calcul d'interaction de configuration avec restrictions comme indiqué ci-dessus, ce qui est raisonnable lorsqu'on connaît déjà des orbitales proches de la self-consistence. Les autres cas traités dans le chapitre II (fonctions contenant des couches complètes et des couches incomplètes) peuvent aussi être traités par la méthode d'interaction de configuration avec restrictions et, dans tous ces cas, on arrive également à une identité complète entre les deux procédés.

4. Conclusion. — La version « interaction de configuration » de la théorie du champ self-consistent dans l'hypothèse d'orbitales proches de la self-consistence fait intervenir non seulement les éléments de matrice de l'interaction limitée aux monoexcitées, mais aussi les éléments de matrice entre la fonction de base et les diexcitées. Toutefois, en pratique, il est également possible d'obtenir les orbitales améliorées en négligeant ces derniers éléments, comme les calculs l'ont montré (par exemple M^{lle} Brion, Lefebvre & Moser [29]). Si on a en vue le calcul des orbitales self-consistentes, il faut faire un certain nombre d'itérations et la solution finale n'en est pas affectée. C'est d'ailleurs sous cette forme que la méthode avait été à l'origine proposée (Lefebvre [9]), mais, en toute rigueur, il n'est pas vrai que les fonctions diexcitées n'ont aucun rôle à jouer. Cela peut avoir son importance lorsqu'on fait une seule itération (§ IV.6).

IV. Quelques applications

1. Introduction. — La méthode de calcul des orbitales moléculaires self-consistentes développée ici n'a pas seulement l'intérêt de permettre le calcul des orbitales dans des cas où cela n'est pas possible par un procédé usuel d'itération. Son

application dans les cas où la comparaison est possible a montré que la convergence est meilleure. Cette propriété n'est pas négligeable dans des calculs qui sont, en général, longs et fastidieux. Toutefois, une telle propriété est encore plus utile pour la théorie des perturbations dans laquelle, partant des propriétés d'un système donné on doit chercher à faire en un seul cycle le maximum de chemin vers la connaissance des propriétés d'un système perturbé.

Après un bref examen des propriétés de convergence (§ IV.2), nous donnerons diverses applications à des molécules contenant une couche incomplète (§ IV.3) et deux couches incomplètes (§ IV.4 et 5). Enfin, la méthode sera utilisée sous sa forme de théorie des perturbations et les relations avec des théories développées antérieurement seront indiquées (§ IV.6). Cela nous fournira aussi l'occasion d'examiner les relations entre le présent travail et une théorie récemment proposée par McWeeny [11, 38] et dont le champ d'application est très comparable.

2. Propriétés de convergence. — Il est intéressant de comparer la convergence de la présente méthode à celle obtenue en résolvant par itération l'équation du champ self-consistent dans un cas à couches complètes. Le tableau I donne la variation en fonction du nombre d'itérations d'une quantité du type ϵ_{ik} dans un calcul effectué sur le transbutadiène dans l'approximation semi-empirique (Lefebvre & Moser [10]). La convergence est nettement améliorée et on a constaté qu'avec deux itérations seulement les trois premières décimales des coefficients intervenant dans les

TABLEAU I. — Variation d'un ϵ_{ik} en fonction du nombre d'itérations

	Présente méthode	Itération normale
Avant la 1 ^{re} itération	— 0,939 5	— 0,939 5
Avant la 2 ^e itération	— 0,193 0	— 0,407 9
Avant la 3 ^e itération	0,002 5	— 0,171 5
Avant la 4 ^e itération		— 0,071 2
Avant la 5 ^e itération		— 0,028 8

orbitales moléculaires pouvaient être déterminées. Des calculs d'orbitales moléculaires par la présente méthode pour l'hydrure de bore (Hurley [39]) et le diborane (M^{lle} Brion [40]) ont confirmé cette propriété de convergence très rapide.

3. Etats électroniques des hydrocarbures radicalaires non saturés. — Un certain nombre de mesures concernant les spectres d'absorption et d'émission des hydrocarbures radicalaires non saturés (par exemple, Porter & Norman [41], Schüller & Michel [42]) ayant été faites récemment, la question s'est posée d'en donner une interprétation théorique. Bingel [43] et Longuet-Higgins & Pople [28] ont montré comment, sur la base d'une théorie proposée antérieurement par Dewar & Longuet-Higgins [44], on peut caractériser les transitions électroniques de ces hydrocarbures d'une façon qui semble en bon accord avec les quelques mesures déjà effectuées. Bingel a utilisé dans son travail les orbitales de Hückel et Longuet-Higgins & Pople ont utilisé des orbitales solutions d'une équation ayant la forme d'une équation aux valeurs propres (§ I.6).

Nous avons déterminé (M^{lle} Brion, Lefebvre & Moser [29]) les orbitales moléculaires self-consistentes de l'état fondamental dans l'approximation de Pariser & Parr [34] pour trois hydrocarbures de ce type : l'allyle, le pentadiényle et le

benzyle (fig. 1) dans l'intention d'examiner comment la self-consistence modifie les résultats. Les principales conclusions sont les suivantes.

a) La description des états excités, proposée par Dewar & Longuet-Higgins [44] et adaptée par Bingel [43] et Longuet-Higgins & Pople [28] au cas où l'on inclut explicitement la répulsion des électrons, est conservée lorsqu'on assure la self-consistence rigoureuse des orbitales dans l'approximation de Pariser & Parr.

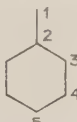
b) Les conclusions qualitatives quant à l'ordre des niveaux et les intensités relatives des transitions sont les mêmes dans tous ces calculs.

c) En conséquence, lorsqu'on passe de la théorie empirique de Hückel à une théorie entièrement explicite, l'étape la plus importante pour le calcul des niveaux d'énergie réside dans l'introduction de la répulsion électronique. Les modifications des orbitales résultant de cette introduction ont beaucoup moins d'importance.

d) Si on veut calculer ces modifications, la méthode self-consistente est préférable puisqu'elle conduit à des calculs du même ordre de complexité que les méthodes approchées.

e) La self-consistence peut modifier de manière notable des grandeurs non énergétiques qui sont plus sensibles à des modifications de la fonction d'onde. Le tableau II donne les indices de liaison du benzyle obtenus par trois procédés (H pour Hückel, L pour Longuet-Higgins & Pople, s pour self-consistent). On remarque que la liaison 1-2 a un indice nettement plus faible dans le cas self-consistent que dans les autres, de sorte que cette liaison pourrait être, en fait, plus longue que toute autre liaison du cycle. Aucune mesure expérimentale ne permet de confirmer ou infirmer ce résultat.

TABLEAU II

Indices de liaison du benzyle				
	H	L	s	
	1-2	0,635	0,659	0,473
	2-3	0,523	0,505	0,588
	3-4	0,705	0,714	0,681
	4-5	0,635	0,630	0,657

1. **Etats électroniques excités du transbutadiène.** — Nous avons déterminé (Lefebvre [45]) les orbitales self-consistentes, combinaisons linéaires d'orbitales

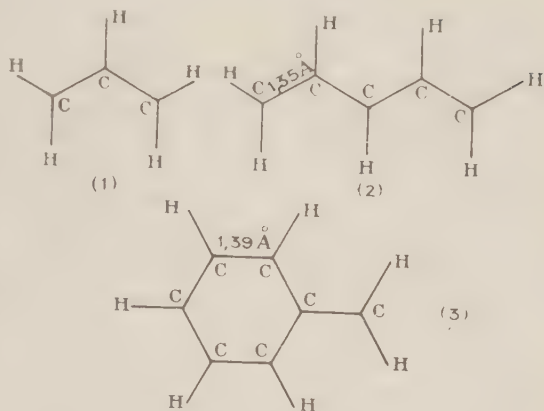


FIG. 1. — Configuration géométrique des molécules d'allyle (1), de pentaadiényle (2) et de benzyle (3).

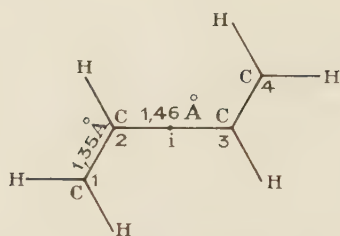


FIG. 2. — Géométrie de la molécule de transbutadiène.

atomiques $2p_z$ de certains états excités de la molécule de transbutadiène (fig. 2) à la fois dans l'approximation dite non empirique (Goepfert-Mayer & Sklar [46]) et dans l'approximation semi-empirique de Pariser & Parr [34]. Les orbitales moléculaires self-consistentes de l'état fondamental ont été déterminées par Parr & Mulliken [47] dans le cas non empirique et par Pople [35] dans le cas semi-empirique. Les orbitales moléculaires sont, soit symétriques, soit antisymétriques pour l'inversion par rapport

au centre de symétrie de la molécule, de sorte qu'elles sont des combinaisons linéaires, soit des orbitales antisymétriques

$$(249) \quad \psi_1 = \chi_1 + \chi_4, \quad \psi_2 = \chi_2 + \chi_3,$$

soit des deux orbitales symétriques

$$(250) \quad \psi_3 = \chi_1 - \chi_4, \quad \psi_4 = \chi_2 - \chi_3.$$

Dans (249) et (250) χ_1, χ_2, χ_3 et χ_4 désignent les quatre orbitales atomiques $2p_z$ antisymétriques par rapport au plan de la molécule et centrées sur les atomes de carbone. Les orbitales moléculaires sont notées ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 et ϕ_4 dans l'ordre d'énergie croissante, de sorte que l'état fondamental est représentable par

$$(251) \quad \Psi_0 = | \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 |$$

et les états excités singulets et triplets les plus bas par

$$(252) \quad {}^1\Psi_1^{2,3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_3 | - | \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \Phi_3 | \right\},$$

TABLEAU III

Orbitales moléculaires self-consistentes du transbutadiène				
Etat		Approximation		
		non empirique	semi-empirique	
Ψ_0	ϕ_1	$0,354 \psi_1 + 0,469 \psi_2$	$0,444 \psi_1 + 0,551 \psi_2$	
	ϕ_2	$0,508 \psi_3 + 0,423 \psi_4$	$0,551 \psi_3 + 0,444 \psi_4$	
	ϕ_3	$0,645 \psi_1 - 0,470 \psi_2$	$0,551 \psi_1 - 0,444 \psi_2$	
	ϕ_4	$0,534 \psi_3 - 0,727 \psi_4$	$0,444 \psi_3 - 0,551 \psi_4$	
${}^3\Psi_1^{2,3}$	ϕ_1	$0,168 \psi_1 + 0,577 \psi_2$	$0,355 \psi_1 + 0,612 \psi_2$	
	ϕ_2	$0,627 \psi_3 + 0,225 \psi_4$	$0,612 \psi_3 + 0,355 \psi_4$	
	ϕ_3	$0,717 \psi_1 - 0,327 \psi_2$	$0,612 \psi_1 - 0,355 \psi_2$	
	ϕ_4	$0,388 \psi_3 - 0,810 \psi_4$	$0,355 \psi_3 - 0,612 \psi_4$	
${}^1\Psi_1^{2,3}$	ϕ_1	$0,393 \psi_1 - 0,439 \psi_2$	$0,481 \psi_1 + 0,518 \psi_2$	
	ϕ_2	$0,436 \psi_3 + 0,512 \psi_4$	$0,518 \psi_3 + 0,481 \psi_4$	
	ϕ_3	$0,623 \psi_1 - 0,497 \psi_2$	$0,518 \psi_1 - 0,481 \psi_2$	
	ϕ_4	$0,595 \psi_3 - 0,667 \psi_4$	$0,481 \psi_3 - 0,518 \psi_4$	

TABLEAU IV

Energies de transition (en eV)			
	Approximation		mesurée
	non empirique	semi-empirique	
a) ${}^1E_1^{2,3} - E_0$	8,24	6,33	6,0
b) "	7,94	6,26	
a) ${}^3E_1^{2,3} - E_0$	3,14	4,28	?
b) "	2,27	4,06	

$$(253) \quad {}^3\Psi_1^{2,3} (M_s = 1) = | \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \Phi_3 |.$$

Le tableau III rassemble les résultats obtenus pour les orbitales, y compris pour l'état fondamental. Le tableau IV donne les énergies de transition (en eV) obtenues a) avec les orbitales de l'état fondamental utilisées pour les trois états, b) avec les orbitales self-consistantes de chaque état.

On constate sur ces tableaux que les orbitales sont modifiées de façon notable (cf., par exemple, l'orbitale φ_1 des états excités singulet et triplet), alors que les énergies totales sont assez peu sensibles à ces modifications. La question a été posée (Parr & Mulliken [47]) de savoir si le défaut de self-consistence dans les états excités pouvait être à l'origine de la valeur trop élevée obtenue pour ${}^1E_1^{2,3} - E_0$ (calculée : 8.24 eV, mesurée : 6.0 eV). La réponse est négative puisque l'amélioration est seulement de 0,30 eV. Manifestement, les défauts de la théorie de Goepfert-Mayer & Sklar doivent être recherchés ailleurs. C'est là une question qui est loin d'être claire actuellement. De son côté, l'approximation semi-empirique donne une valeur raisonnable dans les deux cas. On ne peut mettre au crédit du calcul b) l'amélioration de 0,07 eV qui est sans signification, étant données les approximations faites dans ce genre de calcul.

5. Forme réduite de self-consistence pour les états excités. — Nous avons vu au paragraphe II.4 qu'il existe des orbitales optima pour les états excités dans les sous-espaces définis par l'équation du champ self-consistent pour l'état fondamental d'un système à couches complètes. Le nombre des petites molécules (particulièrement les molécules diatomiques) pour lesquelles on a déterminé les orbitales self-consistantes dans l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques augmente sans cesse. Une détermination des orbitales des états excités représente un travail assez long. Les orbitales optima pourraient constituer un compromis intéressant.

Une étude a été faite sur la molécule d'hydruure de bore BH (dont l'état fondamental a été étudié par Sahni [48]) afin d'avoir une indication sur l'ordre de grandeur des calculs nécessaires pour obtenir les orbitales optima des états excités. Il apparaît qu'une fois les orbitales de l'état fondamental déterminées, ce calcul additionnel est relativement facile. Il sera de toute façon nécessaire d'obtenir de

tels résultats pour un grand nombre de molécules avant de pouvoir conclure si cette méthode apporte une amélioration à la description des états excités des petites molécules.

6. **Méthodes de perturbation en théorie des orbitales moléculaires.** — Les méthodes de perturbation sont utiles non seulement pour calculer les propriétés d'un système donné, mais aussi pour obtenir celles d'un système voisin. Nous examinerons maintenant comment la méthode développée ici peut se transposer pour traiter ce problème.

D'une manière générale, si les orbitales moléculaires du système perturbé φ'_i sont développées en fonction de celles du système non perturbé φ_i comme suit,

$$(254) \quad \varphi'_i = \varphi_i + \sum_k C_{ik} \varphi_k \quad (C_{ik} = -C_{ki}),$$

la variation du premier ordre de toute grandeur caractéristique de la molécule perturbée pourra être calculée si on connaît les C_{ik} . Le calcul de ces C_{ik} peut être mené de diverses façons. Nous admettrons ici que la façon la plus satisfaisante consiste à exiger que les φ'_i satisfassent au premier ordre aux conditions de self-consistence pour la molécule perturbée. Nous ne développerons le traitement que dans le cas d'un état à couches complètes. La généralisation aux fonctions contenant des couches incomplètes est facile à faire.

Puisque nous étudions les propriétés d'un système donné d'électrons, la perturbation ne peut provenir que d'une modification de l'hamiltonien de cœur. Les conditions de self-consistence pour la molécule perturbée sont

$$(255) \quad \varepsilon'_{ij} = \int \varphi'_i \left\{ H'^c + \sum_{s=1}^n (2J'_s - K'_s) \right\} \varphi'_j d\tau = 0,$$

dans lesquelles φ'_i est l'une quelconque des orbitales occupées de la méthode perturbée, φ'_j l'une quelconque des inoccupées, H'^c l'hamiltonien de cœur de la molécule perturbée et J'_s et K'_s les opérateurs de Coulomb et d'échange construits sur les orbitales φ'_s ($1 \leq s \leq n$). On peut écrire

$$(256) \quad H'^c = H^c + \delta H^c.$$

En développant (255) et en utilisant le fait que, par hypothèse, les φ_i sont self-consistents pour la molécule non perturbée, on obtient les équations

$$(257) \quad \int \varphi_i \delta H^c \varphi_j d\tau + C_{ij} (\varepsilon_j - \varepsilon_i) + \sum_{s,t} C_{st} (4\zeta_{st}^{ij} - \zeta_{jt}^{is} - \zeta_{js}^{it}) = 0$$

$$(1 \leq i, \quad s \leq n, \quad n+1 \leq j, \quad t \leq \dots).$$

Ces équations sont semblables aux équations (134) avec cette différence que c'est ici la modification de H^c qui cause le défaut de self-consistence. Si on supprime certains termes dans (257) on peut obtenir les équations

$$(258) \quad \int \varphi_i \delta H^c \varphi_j dv + C_{ij} (\varepsilon_j - \varepsilon_i) + \sum_{s,t} C_{st} (2\varphi_{st}^{ij} - \varphi_{jt}^{is}) = 0,$$

qui expriment de quelle façon l'état fondamental est modifié par les fonctions monoexcitées lorsqu'on introduit la perturbation. Pour obtenir la méthode de perturbation proposée par Pople [49], il faut encore supprimer des termes dans les équations (258) pour ne garder que

$$(259) \quad \int \varphi_i' \delta H^c \varphi_j dv + C_{ij} (\varepsilon_j - \varepsilon_i - \varphi_{jj}^{ii} + 2\varphi_{ij}^{ij}) = 0.$$

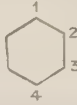
Si l'on supprime complètement les intégrales de répulsion, il reste les équations

$$(260) \quad \int \varphi_i \delta H^c \varphi_j dv + C_{ij} (\varepsilon_j - \varepsilon_i) = 0.$$

Ces équations donnent les corrections C_{ij} telles qu'on peut les calculer à partir des équations de Roothaan. C'est cette façon de faire qui est la plus proche de celle de Coulson & Longuet-Higgins [50].

Ces différentes manières de calculer les corrections sur les orbitales ont été comparées dans le cas du benzène (Lefebvre & Moser [51]). A partir des C_{ij} ainsi déterminées, on a calculé les polarisabilités atome-atome telles que les ont définies Coulson & Longuet-Higgins [50], c'est-à-dire les quantités qui permettent d'évaluer les modifications des charges provenant d'une modification des éléments diagonaux de la matrice de l'opérateur H^c . Le tableau V donne les résultats obtenus. La colonne 1 correspond aux équations de perturbation complètes (257), la colonne 2 aux équations (258), la colonne 3 aux équations de Pople, la colonne 4 aux équations (260) et la colonne 5 aux équations (260) traitées par la méthode de Hückel (c'est-à-dire les résultats de Coulson & Longuet-Higgins).

TABLEAU V

Polarisabilités atome-atome du benzène calculées par diverses approximations					
	1	2	3	4	5
1-1	— 0,140 2	— 0,149 4	— 0,134 3	— 0,076 4	— 0,398 1 β^{-1}
1-2	+ 0,092 4	+ 0,092 3	+ 0,053 8	+ 0,031 5	+ 0,157 4 β^{-1}
1-3	— 0,004	— 0,010 0	— 0,001 8	— 0,020 3	— 0,009 3 β^{-1}
1-4	+ 0,021 9	+ 0,027 5	+ 0,030 1	+ 0,015 0	+ 0,101 9 β^{-1}

On voit d'abord sur ce tableau que toutes les méthodes de perturbation conduisent à l'alternance des polarisabilités, ce qui correspond au fait bien connu qu'une perturbation se propage dans une chaîne conjuguée avec des effets dans des sens opposés sur deux atomes consécutifs. On peut voir aussi que les valeurs des polarisabilités sont très différentes lorsqu'on néglige complètement les termes de répulsion dans les équations de perturbation. Les résultats des colonnes 1 et 2 sont assez comparables, ce qui montre qu'ici les modifications apportées aux éléments

de matrice entre configurations monoexcitées ne sont pas importantes. En ce qui concerne la colonne 3, on remarque que la polarisabilité 1-2 est diminuée de presque la moitié, ce qui n'est pas du tout négligeable.

Pour terminer et parce que cette méthode a sensiblement le même champ d'application que celle développée dans ce travail, nous dirons quelques mots d'une théorie développée récemment et indépendamment par McWeeny [11,38]. La théorie de McWeeny utilise systématiquement la matrice densité qui est un invariant de l'espace fonctionnel défini par les équations du champ self-consistent. Au lieu de déterminer des orbitales améliorées, c'est une matrice densité améliorée que l'on calcule et, dans le cours de l'itération, l'hamiltonien self-consistent est modifié afin d'accélérer la convergence, comme dans le présent travail. Mais la méthode de perturbation servant à calculer la nouvelle matrice densité et qui peut être facilement transposée pour traiter une fonction propre et une valeur propre est, en fait, très différente de celle utilisée ici, comme nous allons le voir maintenant.

Supposons que l'on cherche une fonction propre approchée d'un opérateur H en formant une combinaison linéaire de m fonctions $\varphi_1^0, \varphi_2^0, \dots, \varphi_m^0$ formant une suite orthonormale. Cette fonction peut toujours s'écrire sous forme non normalisée

$$(261) \quad \varphi_1 = \varphi_1^0 + \sum_{k=2}^m C_{1k} \varphi_k^0$$

et la valeur propre correspondante est donnée par

$$(262) \quad E_1 = \frac{E_1^0 + 2 \sum_{k=2}^m C_{1k} H_{1k}^0 + \sum_{k,l=2}^m C_{1k} C_{1l} H_{kl}^0}{1 + \sum_{k=2}^m C_{1k}^2}$$

H_{pq}^0 désigne un élément de matrice de H dans la suite $\varphi_1^0, \dots, \varphi_m^0$. E_1^0 est l'élément diagonal correspondant à φ_1^0 . Dans la méthode de McWeeny (voir particulièrement l'appendice de la référence [11]), on suppose que dans le cas où φ_1^0 est déjà une solution approchée (c'est-à-dire si les H_{1k}^0 sont tous petits), une bonne approximation pour les C_{1k} peut être obtenue en donnant au terme du premier ordre de l'expression (262) une valeur négative aussi grande que possible, ce qui peut se faire en posant

$$(263) \quad C_{1k} = -\lambda H_{1k}^0.$$

On peut remarquer que cette expression est peu conforme à l'expression habituelle de la théorie des perturbations du premier ordre [valable si les H_{kl}^0 ($k \neq l$) sont tous petits]

$$(264) \quad C_{1k} = -\frac{H_{1k}^0}{E_k^0 - E_1^0}.$$

Par ailleurs, une méthode possible pour déterminer les C_{1k} consiste à écrire que la fonction (261) a des éléments de matrice nuls (§ III.3.4) avec la suite des fonctions $\varphi_1^0 - C_{11}\varphi_1^0$ toutes orthogonales à (261). Ceci donne pour calculer les C_{1k} les équations

$$(265) \quad H_{11}^0 + C_{11}(E_1^0 - E_1^0) + \sum_{\substack{k=2 \\ k=1}}^m C_{1k} H_{k1}^0 - \sum_{k=2}^m C_{1k} C_{11} H_{1k}^0 = 0,$$

qui admettent des solutions de l'ordre des H_{1k}^0 , puisque la dernière sommation est du troisième ordre en H_{1k}^0 dans cette hypothèse et donc négligeable devant les autres. Les termes correctifs de l'énergie sont donc en fait tous au moins du second ordre en C_{1k} dans l'hypothèse où φ_1^0 est une solution approchée. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant qu'il y ait quelquefois dans l'application de la méthode de McWeeny des difficultés de convergence (cf. Löwdin [52]) au voisinage de la solution puisque la distinction entre termes des premier et deuxième ordres perd quelque peu de sa signification. De telles difficultés n'ont pas été rencontrées dans l'application de la méthode développée ici qui, dans le cas d'une seule fonction propre, consisterait à garder tous les termes du premier ordre des équations (265). Il est possible, toutefois, que dans les cas où φ_1^0 est assez loin de la solution, l'expression (263) donne de meilleurs résultats que la résolution des équations linéaires non homogènes. C'est là un point qui exige une étude plus détaillée.

CONCLUSION

Il nous semble que les points qui méritent d'être soulignés sont les suivants.

- a) Les restrictions d'orthogonalité entre orbitales n'introduisent dans la méthode de détermination des orbitales moléculaires self-consistentes développée ici aucune difficulté particulière lorsqu'on passe du cas à couches complètes à des cas plus complexes : ces restrictions sont toujours satisfaites au premier ordre par un choix de relations convenables entre coefficients des corrections des orbitales. Il reste à orthogonaliser les orbitales rigoureusement après calcul des corrections.
- b) Une convergence meilleure des itérations est obtenue par la modification de l'hamiltonien self-consistent dans le cours de chaque itération.
- c) Cette convergence a une importance particulière si on se limite à une seule itération. Il nous semble qu'exiger de la fonction perturbée qu'elle satisfasse au premier ordre aux conditions de self-consistence soit la meilleure façon de conduire un calcul de perturbation dans la théorie du champ self-consistent.

RÉFÉRENCES

- [1] D. R. HARTREE, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, t. **24**, 1928, p. 89.
- [2] V. FOCK, *Zeits. Physik*, t. **61**, 1930, p. 126.
- [3] J. C. SLATER, *Phys. Review*, t. **35**, 1930, p. 210.
- [4] D. R. HARTREE, *Rep. Progr. Physics*, t. **11**, 1946, p. 113.
- [5] C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 69.
- [6] C. C. J. Roothaan, Colloque international sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires, Paris, 1957.
- [7] D. R. HARTREE & W. HARTREE, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **154**, 1936, p. 588.

- [8] H. W. PENG, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **178**, 1941, p. 499.
- [9] R. LEFEBVRE, *C. r. Ac. Sc.*, t. **240**, 1955, p. 1094.
- [10] R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, *Jl chim. phys.*, t. **53**, 1956, p. 393.
- [11] R. McWEENY, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **235**, 1956, p. 496.
- [12] E. C. KEMBLE, *The fundamental principle of quantum mechanics*, éd. McGraw Hill, New York, 1937.
- [13] R. COURANT & D. HILBERT, *Methoden der mathematische Physik*, éd. Springer, Berlin, 1924.
- [14] P. O. LÖWDIN, *Jl chem. Physics*, t. **18**, 1950, p. 365.
- [15] J. C. SLATER, *Phys. Review*, t. **34**, 1929, p. 1293.
- [16] J. LENNARD-JONES, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **198**, 1949, p. 1.
- [17] R. McWEENY, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **232**, 1955, p. 114.
- [18] L. BRILLOUIN, *Les champs « self-consistents » de Hartree et de Fock*, Act. sci. et ind., n° 159, éd. Hermann, Paris, 1934.
- [19] E. U. CONDON & G. H. SHORTLEY, *The theory of atomic spectra*, Cambridge Univ. Press, 1935.
- [20] P. A. M. DIRAC, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, t. **26**, 1930, p. 376.
- [21] P. O. LÖWDIN, *Phys. Review*, t. **97**, 1955, p. 1490.
- [22] F. SEITZ, *The modern theory of solids*, éd. McGraw Hill, New York, 1940, p. 679.
- [23] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **18**, 1950, p. 265.
- [24] G. BERTHIER, *Jl Chim. phys.*, t. **51**, 1954, p. 363.
- [25] J. A. POPLÉ & R. K. NESBET, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 571.
- [26] P. O. LÖWDIN, *Phys. Review*, t. **97**, 1955, p. 1509.
- [27] R. K. NESBET, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **230**, 1955, p. 312 et 322.
- [28] H. C. LONGUET-HIGGINS & J. A. POPLÉ, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **68**, 1955, p. 591.
- [29] M^{lle} H. BRION, R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, *Jl Chim. phys.*, t. **54**, 1957, p. 363.
- [30] M^{lle} H. BRION, calculs non publiés.
- [31] G. G. HALL & J. LENNARD-JONES, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **202**, 1950, p. 155.
- [32] T. KOOPMANS, *Physica*, t. **1**, 1933, p. 104.
- [33] C. A. COULSON & G. S. RUSHBROOKE, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, t. **36**, 1940, p. 193.
- [34] R. PARISER & R. G. PARR, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 466 et 767.
- [35] J. A. POPLÉ, *Trans. Faraday Soc.*, t. **49**, 1953, p. 1375.
- [36] S. F. BOYS, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **200**, 1950, p. 542.
- [37] W. MOFFITT, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **218**, 1953, p. 486.
- [38] R. McWEENY, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **241**, 1957, p. 239.
- [39] A. C. HURLEY, *Quart. Prog. Report*, 15 janvier 1957, p. 52.
- [40] M^{lle} H. BRION, Colloque international sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires, Paris, 1957.
- [41] G. PORTER & I. NORMAN, *Nature*, t. **174**, 1954, p. 508.
- [42] H. SCHÜLER & A. MICHEL, *Zeits. Naturf.*, t. **10a**, 1955, p. 459.
- [43] W. BINGEL, *Zeits. Naturf.*, t. **10a**, 1955, p. 462.
- [44] M. J. S. DEWAR & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **67**, 1954, p. 795.
- [45] R. LEFEBVRE, Colloque international sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires, Paris, 1957.
- [46] H. GOEPPERT-MAYER & A. L. SKLAR, *Jl chem. Physics*, t. **6**, 1938, p. 645.
- [47] R. G. PARR & R. S. MULLIKEN, *Jl chem. Physics*, t. **18**, 1950, p. 1338.
- [48] R. C. SAHNI, *Jl chem. Physics*, t. **25**, 1956, p. 332.
- [49] J. A. POPLÉ, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **233**, 1955, p. 233 ;
- [50] J. A. POPLÉ & P. SCHOFIELD, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **233**, 1955, p. 241.
- [51] C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **191**, 1947, p. 39.
- [52] R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, Colloque international sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires, Paris, 1957.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Récents développements dans l'interprétation de la structure hyperfine des spectres de résonance paramagnétique des radicaux organiques

Vu et approuvé :

Paris, le 5 juin 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

Jean SARRAILH.

